

一种适于大尺度复杂纳米体系材料模拟的半经验哈密顿方法

虞明 吴式玉

Material modeling for large scale and complex nanostructures: A semi-empirical Hamiltonian method

Yu Ming Wu Shi-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 187302 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.187302

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187302>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

剪切形变对硼氮掺杂碳纳米管超晶格电子结构和光学性能的影响

Influences of shear deformation on electronic structure and optical properties of B N doped carbon nanotube superlattices

物理学报.2015, 64(14): 147304 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147304>

α -碳锆炔稳定性及性质模拟

Molecular dynamics study on the stability and properties of α -Cgeyne

物理学报.2014, 63(20): 207303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207303>

La Ce Nd 掺杂对单层 MoS_2 电子结构的影响

Effects of La Ce and Nd doping on the electronic structure of monolayer MoS_2

物理学报.2014, 63(6): 067301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.067301>

Ag-ZnO 纳米复合热电材料的制备及其性能研究

Preparation and thermoelectric properties of Ag-ZnO nanocomposites synthesized by means of sol-gel

物理学报.2013, 62(9): 097301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.097301>

六角氮化硼片能带结构的应变调控

Modulation of the band structure of layered BN film with strain

物理学报.2013, 62(1): 017302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017302>

专题: 计算物理的近期发展和应用

一种适于大尺度复杂纳米体系材料模拟的半经验哈密顿方法*

虞明[†] 吴式玉

(美国肯塔基州路易斯维尔大学物理系, Louisville, Kentucky 40292)

(2015年3月23日收到; 2015年5月20日收到修改稿)

本文综述介绍了近来发展的一种具有可靠性、普适性和预测性的半经验哈密顿方法. 该哈密顿在原子轨道的线性组合(LCAO)框架下同时引入了电荷自洽及环境因素(SCED), 称之为SCED-LCAO哈密顿. 由于SCED-LCAO哈密顿囊括了电荷自洽重组、电子屏蔽效应以及多体环境的影响, 使得该方法可以更加准确地描述在复杂结构重组中化学键的成键与断键过程. 其动力学计算可用于模拟大尺度复杂纳米体系的结构特性、电子性能以及复杂结构的重组过程. 我们已经用此方法成功地解释了不同种类碳团簇纳米结构的相对稳定性和bucky-diamond结构碳团簇的热力学相变, 揭示了碳管生长的初始机理, 系统地研究了碳化硅纳米线的构型与能量之间的关系及其电子性能, 发现了碳化硅笼状结构的特征, 尤其是碳化硅笼状结构的动力学自动组装功能, 并预示了bucky-diamond结构的碳化硅团簇存在的可能性. 最近, 该方法引入了与环境关联的轨道占据因素, 并成功地运用到研究具有三价电子特性的多构硼元素体系中, 准确地描述了硼元素的复杂化学成键特性、同类异性结构以及不同种类硼团簇纳米结构的相对稳定性.

关键词: 半经验哈密顿方法, 电荷自洽及重组, 多体环境影响, 大尺度复杂纳米材料**PACS:** 73.22.-f, 71.15.-m, 61.46.-w, 81.07.-b**DOI:** 10.7498/aps.64.187302

1 引言

材料的模拟计算不仅能为材料的生长及其各种性能的测试提供详细准确的信息, 同时具有预测和挖掘新型材料、特别是功能材料的能力. 随着当今新型纳米材料及功能材料的迅速发展, 运用模拟计算来设计新型材料的结构, 并研究这些材料的各种性能, 已成为发展新型纳米材料、特别是发展功能材料不可缺少的手段之一. 当材料体系缩小到纳米级别时, 量子效应在决定材料的结构特性、物理性能、电学性能、机械性能及化学性能方面十分重要. 因此, 在材料模拟中需用以量子力学为基础的动力学计算方法来了解和描述材料的原子结构及

其复杂的物理化学行为和特性. 以量子力学为基础的动力学计算方法是将电子与电子、电子与原子的多体相互作用在量子力学理论框架内进行综合处理. 这种处理或同时处理电子和离子的动力学(如Car-Parrinello方法)或分别处理电子和离子动力学(如Born-Oppenheimer近似). 在这两种方法中, 电子的动力学部分均在量子力学框架内处理. 以量子力学为基础的材料模拟的动力学计算方法可根据对电子结构的处理程度不同又分为第一原理计算方法^[1-18]和半经验方法^[19-35]. 每种方法都有其自身的优势和弱点, 如前者具有可靠性和预测性, 但在所研究的体系及模拟时间上有很大的局限性. 而后者在研究大尺度复杂纳米体系及皮秒甚至纳秒级别的动力学模拟计算上具有很大优势, 但

* 美国国家自然科学基金(批准号: NSF-DMR-0112824)、美国能源部研究基金(批准号: DE-FG02-00ER45832)、美国陆军(SMDC)研究基金(批准号: W9113M-04-C-0024) 和美国肯塔基州科学及工程基金(批准号: KSEF-753-RED-007) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: m0yu0001@louisville.edu

其可靠性及预测性则取决于半经验方法的近似程度及采用的参数优化的方法.

在第一原理计算方法中, 依据对电子相关作用处理的不同, 可分为从头计算 (*ab initio*)^[1-12] 及密度泛函计算^[13-18]. 从头计算的方法主要是对波函数做各级处理, 这些方法包括哈里特-福克 (HF)、后哈里特-福克 (Post-HF, 例如 Moller-Plesset 微扰理论 (MPn))^[4,5], 及耦合簇理论 (coupled cluster theory, 例如 CCSD, CCSD(T)) 等^[4,6-10]. 这些方法主要用在量子化学中, 可以准确地研究原子、分子的基态、激发态, 各种分子的化学反应的途径等. 由于从头计算方法所需的计算量很大, 尤其在包括了分子动力学计算后, 其计算成本增加的速度会远大于系统尺寸 (如体系原子总数量 N) 的立方增加的速度, 因此只适用于较小的体系 (比如 $N < 100$). 而在以 Kohn-Sham 密度泛函理论 (DFT) 为基础的第一原理计算中^[13-18], 体系的总能量、电子相关及电子交换能等均为单电子态密度的函数. 其计算成本的增加基本与系统尺寸 (原子数量 N) 的立方成正比. 在采用并行计算的情况下, 可模拟的体系可达到 $N \approx 500$ 的范围. 这些方法已广泛地应用在材料物理及生物物理中. 近些年来发展的线性标度 (linear scaling algorithms) 方法^[36-48] 使得以密度泛函为基础的第一原理计算成本的增加基本与系统尺寸的原子总数量 N 成线性关系, 因此可处理 $N \approx 1000$ 体系的分子动力学计算. 而我们研究的纳米新材料、功能材料一般具有较大的体系 (如 $N > 1000$ 或 $N > 10000$). 如此大尺度体系的模拟计算往往超出了第一原理动力学计算的能力范围. 这时, 采用半经验方法及紧束缚 (TB) 方法进行处理可以大大减化在矩阵元积分上的运算, 从而大大地加快运算速度, 使得模拟及研究大尺度复杂体系成为可能.

传统的半经验及紧束缚方法在减化矩阵元积分上大都采用二体中心积分的参数函数, 并把三体中心和多体中心积分忽略掉或仅做平均场处理^[19-25,29]. 因此这些方法缺乏准确处理电荷自洽及环境因素影响的能力, 比如无法准确地描述在化学反应中断键和成键的过程或在结构弛豫中表面重组的过程. 近些年来, 有些半经验及紧束缚方法在加入电荷自洽, 或加入环境因素影响方面进行了改进^[26-28,30-33], 比如目前较为普遍使用的密度泛函紧束缚 (DFTB)^[26-28] 方法. 该方法是从原子轨

道波函数出发, 加入电荷自洽因素, 不过在处理哈密顿矩阵元中基本采用双中心积分近似. 由于在该方法中环境因素是通过电荷自洽因素间接引入的, 当体系电荷分布是中性时, 即无电荷转移时, 其对环境因素的描述也随之消失, 所以在准确描述单元晶体的不同晶体结构时出现困难. 另外哈密顿的参数通用性也是一个非常重要的因素, 这往往也是大多数半经验及 TB 方法的瓶颈.

我们在分析了第一原理以及 TB 方法的优势和局限性后, 为满足模拟大尺度复杂纳米体系的需求, 发展了一种具有同时描述电荷自洽及多体环境因素的半经验哈密顿方法, 并称之为 SCED-LCAO 哈密顿方法^[34,35]. 为了克服半经验和 TB 方法的缺陷, 我们在这个新发展的半经验哈密顿中同时把电荷自洽与由多体相互作用引起的周围环境的因素囊括在求解定态薛定谔方程的哈密顿中, 从而可以准确地描述在复杂结构重组中的化学成键与断键过程以及在分子动力学中周围环境引起的结构相变, 解决了原有半经验方法的不足. 因此, 该方法可用于模拟并计算纳米尺寸级别的复杂体系的结构特性、物理特性、电子特性及动力学过程.

我们已经采用 SCED-LCAO 方法成功地解释了各种碳纳米团簇结构的相对稳定性及 bucky-diamond 结构碳团簇的热力学相变^[35,49], 探讨了碳纳米管生长的初始机理^[35,50], 系统地研究了碳化硅纳米线的型构与能量之间的关系及其电子性能^[35,51], 发现了碳化硅笼状结构的自组装特征^[52], 尤其是碳化硅笼状结构的动力学自动愈合功能. 同时, 我们发现了 bucky-diamond 结构的碳化硅团簇并预示了其存在的可能性^[53]. 最近, 我们进一步发展了该方法, 并在原有的哈密顿中加入了与环境关联的轨道激发能. 这种新方法已运用到研究具有三价电子特性的多构硼元素体系中, 成功地描述了硼元素的复杂化学成键特性, 同类异性结构的硼团簇的相对稳定性, 硼的不同二维单原子层结构和三维 α -boron 体结构的特性, 并系统地研究了大尺度硼团簇的稳定性结构^[54].

本综述可分为以下三大部分: SCED-LCAO 哈密顿方法的阐述, SCED-LCAO 哈密顿方法的应用, 以及 SCED-LCAO 哈密顿方法的发展. 在介绍 SCED-LCAO 哈密顿方法中, 我们将详细叙述建立 SCED-LCAO 哈密顿的基本宗旨, 如何处理电荷自洽与多体相互作用引起的周围环境因素, 以及该

哈密顿的可靠性、普适性和预测性的研究. 在介绍 SCED-LCAO 哈密顿方法的应用中, 我们选取了一些具有代表性的体系, 着重讨论 SCED-LCAO 哈密顿方法在研究及模拟计算纳米尺度复杂体系的结构特性、电子性能以及分子动力学过程方面的能力. 在讨论 SCED-LCAO 哈密顿的发展方面, 我们介绍了新近扩展的 SCED-LCAO 哈密顿, 引进了与环境关联的轨道激发能, 从而使 SCED-LCAO 哈密顿不仅能描述具有较强的局域性的体系而且可描述具有复杂成键特性的非局域性的复杂体系. 通过研究具有三价电子特性的多构硼元素体系, 展示了这一新方法在准确描述硼元素的复杂化学成键特性方面的能力. 最后总结并讨论有关 SCED-LCAO 哈密顿方法的展望.

2 SCED-LCAO 哈密顿方法

2.1 SCED-LCAO 哈密顿的建立

SCED-LCAO 哈密顿是在原子轨道线性组合框架下基于单电子近似而发展起来的. 众所周知, 对于一个复杂的多体体系, 其哈密顿包括了电子的总动能 ((1) 式中第一项)、离子的总动能 ((1) 式中第二项)、电子-离子相互作用能 ((1) 式中第三项)、电子-电子相互作用能 ((1) 式中第四项) 及离子-离子相互作用能 ((1) 式中第五项) (在此, 我们暂不考虑电子自旋):

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_l \frac{\hbar^2}{2m_l} \nabla_l^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 \\ & + \sum_{l,i} v(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_i) + \sum_{l,l'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ll'}} \\ & + \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R_{ij}}, \end{aligned} \quad (1)$$

其中, m_l 和 M_i 分别为电子和质子的质量, $\hbar$ 和 ∇^2 分别为普朗克常数和拉普拉斯算符, e 和 ϵ_0 分别为电子电荷及真空介电常数, $r_{ll'} = |\mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l|$, $R_{ij} = |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|$. $v(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_i)$ 是在 $\mathbf{r}_l$ 处的电子与在 $\mathbf{R}_i$ 处的离子之间相互作用的势能, Z_i 为在 $\mathbf{R}_i$ 处的原子的总电子数. 在单电子近似和波恩-奥本海默 (Born-Oppenheimer) [55] 近似下, 多体体系中质量为 m 的单电子的定态薛定谔方程可表示为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}} \right) \psi_\lambda(\mathbf{r}) = \varepsilon_\lambda \psi_\lambda(\mathbf{r}), \quad (2)$$

其中第一项为单电子的动能; 第二项 v_{eff} 为单电子的有效势能, 用来描述该电子与其他电子及离子的相互作用; $\psi_\lambda(\mathbf{r})$ 为单电子本征函数, ε_λ 为其本征能量. 在原子轨道线性组合的框架下, 单电子本征函数可以表示为原子轨道的线性组合:

$$\psi_\lambda(\mathbf{r}) = \sum_{i\alpha} c_{i\alpha}^\lambda \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (3)$$

其中, $c_{i\alpha}^\lambda$ 是线性组合系数, $\phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ 为电子在 $\mathbf{R}_i$ 处原子的第 α 轨道波函数. 将 (3) 式代入 (2) 式后, 我们可得到矩阵表象的推广本征方程

$$\mathbf{H} \mathbf{c}_\lambda = \varepsilon_\lambda \mathbf{S} \mathbf{c}_\lambda, \quad (4)$$

其中 $\mathbf{H}$ 为哈密顿在 LCAO 框架下的矩阵, 其矩阵元为

$$\begin{aligned} H_{i\alpha,j\beta} = & \langle \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}} \right) \\ & \times | \phi_{j\beta}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

而 (4) 式中的 $\mathbf{S}$ 则为在 LCAO 框架下的交叠积分矩阵, 其矩阵元为

$$S_{i\alpha,j\beta} = \langle \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \phi_{j\beta}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle. \quad (6)$$

通常 $H_{i\alpha,j\beta}$ ((5) 式) 及 $S_{i\alpha,j\beta}$ ((6) 式) 需要通过具体积分得到. 对于一个大规模复杂体系, 例如一个 1000 个原子的体系, 即使只考虑 s 和 p 价轨道的矩阵元积分, 仍需要计算 $4000 \times 4000 = 16 \times 10^6$ 个 $H_{i\alpha,j\beta}$ 与 $S_{i\alpha,j\beta}$ 矩阵元, 这种计算量是十分庞大的, 特别是当把自洽的过程加进去后, 计算就更加复杂. 除此之外, 在 $H_{i\alpha,j\beta}$ 的计算中, 处理 v_{eff} 也是一个极为复杂和困难的任务. 特别是在计算电子相关能方面更为棘手. 在第一原理方法中即便使用计算较为方便的 DFT 方法处理 v_{eff} , 要模拟 1000 个原子级别的分子动力学过程也有很大的挑战性和局限性. 即使在当今的超级计算机条件下, 模拟由 1000 个原子组成的体系的分子动力学过程, 也将是非常耗时并且占据大量存储空间. 所以我们采用半经验的方法来处理 $H_{i\alpha,j\beta}$ 及 $S_{i\alpha,j\beta}$.

在半经验方法中, 由于采用了一组相应的参数函数来取代 $H_{i\alpha,j\beta}$ 及 $S_{i\alpha,j\beta}$ 的积分矩阵元, 大大缩小了计算 $H_{i\alpha,j\beta}$ 及 $S_{i\alpha,j\beta}$ 矩阵元的积分过程. 而对于半经验方法而言, 最关键及最具有挑战性的问题是如何采取参数函数才能较准确地描述 $H_{i\alpha,j\beta}$ 本身的物理性质. 普通的半经验方法是把复杂的 $H_{i\alpha,j\beta}$ 多中心积分简单地近似为双中心积分, 或用

简便的函数取代, 从而忽略 $H_{i\alpha,j\beta}$ 中的某些物理性质. 参数函数中参数的确定也具有一定的局限性 (比如只考虑体系的某几个特定结构), 从而缺乏普适性, 即无法用一组参数去准确描述体系在不同条件及结构下的各种特征. 比如, 只包含双中心积分的 TB 方法^[23–25], 其优化的参数可较好地描述硅晶体的四面体金刚石结构, 但无法准确描述在高压下硅晶体的体心或面心立方结构 (详细讨论见文献^[34]图 1).

下面介绍 SCED-LCAO 哈密顿 ($H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$), 以及建立使 $H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$ 具有良好普适性和可靠性的参数函数的方法. 首先, 将 (5) 式中 v_{eff} 分解为 $v_{\text{eff}}^{\text{intra}}$ 和 $v_{\text{eff}}^{\text{inter}}$ 两部分, 其中, $v_{\text{eff}}^{\text{intra}}$ 主要描述电子在某原子处与该原子中其他电子及该原子离子的相互作用势能, $v_{\text{eff}}^{\text{inter}}$ 则是描述该电子与周围其他位置上原子的电子及离子的相互作用势能. 于是哈密顿矩阵元 ((5) 式) 可表为

$$H_{i\alpha,j\beta} = \langle \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}^{\text{intra}} + v_{\text{eff}}^{\text{inter}} | \phi_{j\beta}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle. \quad (7)$$

首先考虑对角矩阵元 (即 $H_{i\alpha,i\alpha}$) 的参数函数化处理.

$$\begin{aligned} H_{i\alpha,i\alpha} &= \langle \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}^{\text{intra}} + v_{\text{eff}}^{\text{inter}} | \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rangle \\ &= \langle \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{ele-ion}}^{\text{intra}} | \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rangle \\ &\quad + \langle \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | v_{\text{ele-ele}}^{\text{intra}} + v_{\text{ele-ele}}^{\text{inter}} + v_{\text{ele-ion}}^{\text{inter}} | \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

这里对 $v_{\text{eff}}^{\text{intra}}$ 和 $v_{\text{eff}}^{\text{inter}}$ 做了进一步处理:

$$v_{\text{eff}}^{\text{intra}} = v_{\text{ele-ele}}^{\text{intra}} + v_{\text{ele-ion}}^{\text{intra}}, \quad (9)$$

$$v_{\text{eff}}^{\text{inter}} = v_{\text{ele-ele}}^{\text{inter}} + v_{\text{ele-ion}}^{\text{inter}}, \quad (10)$$

其中, $v_{\text{ele-ele}}^{\text{intra}}$ 是在原子内部电子-电子的相互作用能, $v_{\text{ele-ion}}^{\text{intra}}$ 是在原子内部电子离子的相互作用能. 类似地, $v_{\text{ele-ele}}^{\text{inter}}$ 是电子与其他原子中电子的相互作用能, $v_{\text{ele-ion}}^{\text{inter}}$ 是电子与其他原子中离子的相互作用能. 对于 (8) 式中的几项矩阵元积分, 我们做了半经验方法的近似处理, 即采用相应的参数函数 $\varepsilon_{i\alpha}^0$, $u_{i\alpha}^{\text{intra}}$, $u_{i\alpha}^{\text{inter}}$, $v_{i\alpha}^{\text{inter}}$ 取而代之, 从而得到了半经验 SCED-LCAO 哈密顿的对角矩阵元 $H_{i\alpha,i\alpha}^{\text{SCED-LCAO}}$:

$$H_{i\alpha,i\alpha}^{\text{SCED-LCAO}}$$

$$= (\varepsilon_{i\alpha}^0 + u_{i\alpha}^{\text{intra}} + u_{i\alpha}^{\text{inter}} + v_{i\alpha}^{\text{inter}}) \times \langle \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rangle, \quad (11)$$

其中, 第一项 $\varepsilon_{i\alpha}^0$ 为电子在第 i 处原子 α 轨道上的动能和与该原子的离子核相互作用能的总和, 可由该原子在 α 轨道上的孤立原子能量 $\varepsilon_{i\alpha}^{\text{atom}}$ 以及该原子内 Z_i 个电子之间相互作用能 $Z_i U_i$ 决定 (仅考虑价电子):

$$\varepsilon_{i\alpha}^0 = \varepsilon_{i\alpha}^{\text{atom}} - Z_i U_i, \quad (12)$$

该公式中, U_i 是类似于哈伯德 (Hubbard) 项的电子相互作用能, 将作为优化参数处理. 类似地, 电子与体系中第 i 处原子的 N_i 个电子之间相互作用能 $u_{i\alpha}^{\text{intra}}$ 则由 $N_i U_i$ 决定:

$$u_{i\alpha}^{\text{intra}} = N_i U_i. \quad (13)$$

在处理电子与周围其他位置上原子的电子和离子核相互作用时, 我们引入了单电荷有效电子-电子相互作用能 $V_N(R_{ik})$ 及单电荷有效电子-离子相互作用能 $V_Z(R_{ik})$. 于是电子与周围第 k 位置上原子的 N_k 个电子的相互作用能 $u_{i\alpha}^{\text{inter}}$ 及电子与周围第 k 位置上原子的离子的相互作用能 $v_{i\alpha}^{\text{inter}}$ 可从下面公式中得到:

$$u_{i\alpha}^{\text{inter}} = \sum_{k \neq i} N_k V_N(R_{ik}), \quad (14)$$

$$v_{i\alpha}^{\text{inter}} = - \sum_{k \neq i} Z_k V_Z(R_{ik}). \quad (15)$$

值得注意的是, 原子轨道的归一性给出 $\langle \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rangle = 1$.

我们采用同样的方法对 SCED-LCAO 哈密顿非对角矩阵元 ($H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$) 进行了处理:

$$\begin{aligned} H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}} &= \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_{i\alpha}' K(R_{ij}) + (N_i - Z_i) U_i \right. \\ &\quad + \sum_{k \neq i} (N_k V_N(R_{ik}) - Z_k V_Z(R_{ik})) \left. \right\} S_{i\alpha,j\beta} \\ &\quad + \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_{j\beta}' K(R_{ij}) + (N_j - Z_j) U_j \right. \\ &\quad + \sum_{k \neq j} (N_k V_N(R_{jk}) - Z_k V_Z(R_{jk})) \left. \right\} S_{i\alpha,j\beta}. \end{aligned} \quad (16)$$

值得说明的是, 与处理对角矩阵元 $H_{i\alpha,i\alpha}^{\text{SCED-LCAO}}$ 一样, 非对角矩阵元 $H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$ 的每一项也都具有明确的物理含义. 第一及第四项

$(\varepsilon'_{i\alpha} + \varepsilon'_{j\beta}) K(R_{ij}) S_{i\alpha,j\beta}$ 是代表双中心积分近似下的 extend Hückle 能量, 描述的是电子在第 i 和第 j 位置之间的双中心的跳跃特征, 其中 $K(R_{ij})$ 称为标度函数 (scaling function), $\varepsilon'_{i\alpha}(\varepsilon'_{j\beta})$ 近似代表了当周围存在其他原子时, 电子在第 $i(j)$ 处原子的第 $\alpha(\beta)$ 轨道上的能量; 第二及第五项 $[(N_i - Z_i) U_i + (N_j - Z_j) U_j] S_{i\alpha,j\beta}$ 是电子在第 i 及 j 位置上同该处原子内的电子的相互作用能, 由于 N_i 和 N_j 是代表聚集在第 i 及 j 处原子的价电子数, 且它是与周围环境直接相关的, 只有通过电荷自洽方法从本征方程中得到, 所以 $H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$ 自动包含了电荷自洽特征; (16) 式中的第三及第六项

$$\left[\sum_{k \neq i} \left(N_k V_N(R_{ik}) - Z_k V_Z(R_{ik}) \right) + \sum_{k \neq j} \left(N_k V_N(R_{jk}) - Z_k V_Z(R_{jk}) \right) \right] S_{i\alpha,j\beta}$$

包括了电子与周围原子中的电子及离子的相互作用能, 因为所有的求和项是对 $k \neq i(k \neq j)$ 的求和, 所以这一项直接包含了三中心积分, 同时由于 N_k 必须通过自洽得到, 所以该项隐含了四中心以上多体相互作用的积分, 从而包括周围环境及电荷屏蔽因素. 因此 $H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$ 的第二、三、五、六项同时包含了电荷自洽及多体相互作用, 而且每项参数函数都具有明确的物理意义, 所以具有准确描述复杂体系的电荷转移, 重组, 化学断键、成键, 结构变化 (如表面、缺陷、原子序列、对称性) 的能力.

我们在处理参数化函数中采取了如下形式.

1) 标度函数 $K(R_{ij})$ 具有 e 指数形式的函数形式, 其中 α_K 是指数参数:

$$K(R_{ij}) = e^{\alpha_K R_{ij}}. \quad (17)$$

2) 交叠积分 $S_{ij\tau}(R_{ij})$ 具有类似双曲线型 (hyperbolic) 的函数形式:

$$S_{ij\tau}(R_{ij}) = (A_\tau + B_\tau R_{ij}) \frac{1 + e^{-\alpha_\tau d_\tau}}{1 + e^{-\alpha_\tau (d_\tau - R_{ij})}}, \quad (18)$$

其中 τ 为分子轨道标记. 在考虑 s 及 p 价电子轨道框架下, τ 分别为 $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$ 和 $pp\pi$ 四种分子轨道. 基于原子轨道的归一性要求, 第一项参数 A_τ 为: $A_{ss\sigma} = A_{pp\sigma} = A_{pp\pi} = 1$; $A_{sp\sigma} = 0$. 可以明显地看出, 当 R_{ij} 增加时, $S_{ij\tau}$ 随 e 指数形式衰减, 并在 $R_{ij} \rightarrow \infty$ 时 $S_{ij\tau}$ 趋近为零. $S_{ij\tau}$ 的衰减的速度

主要由参数 α_τ 决定, 而参数 B_τ 及 d_τ 决定 $S_{ij\tau}$ 在键长附近的特征.

3) 电子云与周围离子相互作用势能 $V_Z(R_{ij})$ 具有类氢分子离子的函数形式:

$$V_Z(R_{ij}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} \{1 - (1 + B_Z R_{ij}) e^{-\alpha_Z R_{ij}}\}, \quad (19)$$

其中 B_Z 及 α_Z 是参数, 当 $R_{ij} \rightarrow \infty$ 时, $V_Z(R_{ij})$ 趋近于库仑势

$$V_C(R_{ij}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}}.$$

4) 由于处理电子云-电子云间的相互作用是一个棘手的项目, 我们在 SCED-LCAO 哈密顿中采用了如下的处理方式:

$$V_N(R_{ij}) = \Delta V(R_{ij}) + V_Z(R_{ij}). \quad (20)$$

主要是因为当 $R_{ij} \rightarrow \infty$ 时, 两电子云之间的相互作用可近似为两个单位点电荷之间的库仑相互作用, 故与 $V_Z(R_{ij})$ 有相似的函数形式. 但当两单位电荷靠近时, 点电荷须用电子云代替, 故与 $V_Z(R_{ij})$ 的函数形式不同. 而其间的区别由一个局域函数 $\Delta V(R_{ij})$ 近似. 我们同样采用了类似双曲线型的函数形式来处理 $\Delta V(R_{ij})$:

$$\Delta V(R_{ij}) = (A_N + B_N R_{ij}) \frac{1 + e^{-\alpha_N d_N}}{1 + e^{-\alpha_N (d_N - R_{ij})}}, \quad (21)$$

其中 A_N , B_N , α_N , d_N 是相应的参数. 因为 $V_N(R_{ij} = 0) = U_i$, 由 (19) 和 (20) 式可知 $\Delta V(R_{ij})$ 中的参数 A_N 有如下约束:

$$A_N = U_i - (\alpha_Z - B_Z) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}.$$

在 $H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$ 中, 我们采用 $\varepsilon'_{i\alpha}$ 为可调节参数, 因此包括所有参数函数在内, 共有 20 个参数需要通过参数优化程序来确定.

通过由 $H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$ 及 $S_{i\alpha,j\beta}$ 建造的哈密顿及交叠积分矩阵, 便可求解推广本征方程 ((4) 式), 从而得到 SCED-LCAO 电子能带结构包括本征值 ε_λ 及本征函数系数 $\{c_\lambda^{i\alpha}\}$. 通过这些本征函数系数 $\{c_\lambda^{i\alpha}\}$ 我们就可以确定在每个空间位置 i 上的电子总数 N_i :

$$N_i = \sum_\lambda \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta}^{occ} (c_\lambda^{i\alpha})^* c_\lambda^{j\beta} n_\lambda S_{i\alpha,j\beta}(R_{ij}), \quad (22)$$

其中 n_λ 是电子占据数并由 Fermi-Dirac 分布函数决定: $n_\lambda = 2f_\lambda$, $f_\lambda = 1/[1 + e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \varepsilon_F)}]$, 这里的

系数2是考虑到自旋向上及向下占据情况. 当电荷自洽计算达到收敛后, 便可计算体系的总能量:

$$E_{\text{total}} = \sum_{\lambda}^{occ} n_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_i (Z_i^2 - N_i^2) U_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} N_i N_j V_N(R_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} Z_i Z_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}}. \quad (23)$$

(23) 式中第一项是能带结构能, 第二、三项是由于在 $H_{i\alpha j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$ 中重叠计算而产生的能带结构能的修正项, 第四项则是离子间相互作用的排斥能. 通过对总能量的梯度计算, 便可以求出在空间第 k 位置上原子所受的力的解析函数形式:

$$F_k^l = - \sum_{\lambda}^{occ} \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} (c_{\lambda}^{i\alpha})^* c_{\lambda}^{j\beta} \left[\frac{\partial H_{i\alpha, j\beta}}{\partial x_k^l} - \varepsilon_{\lambda} \frac{\partial S_{i\alpha, j\beta}}{\partial x_k^l} \right] + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial (N_i N_j V_N(R_{ij}))}{\partial x_k^l} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j Z_i Z_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial (1/R_{ij})}{\partial x_k^l}, \quad (24)$$

其中, x_k^l 为第 k 位置上原子座标沿 l 方向的分量, $l = x, y, z$. 值得提出的是, 由于 SCED-LCAO 方法得到的力的公式是解析形式的, 所以在计算的

准确性及速度上都优于相应的数值计算, 这也是 SCED-LCAO 方法的优势之一, 这种优势在做分子动力学计算过程中表现得更加明显.

为了确保 SCED-LCAO 哈密顿的参数能够准确地描述体系在不同条件及结构下的化学和物理特征, 在优化 SCED-LCAO 哈密顿的参数过程中, 我们发展了基于整体最小平方根方法的一种坚固的优化程序. 这一方法已在文献 [34] 的附录 A 中做了详细描述. 每个元素的 SCED-LCAO 哈密顿的参数都将在精心建立优化参数所需的数据库基础上, 通过运用该程序优化得到. 该数据库必须包括能代表该元素在组成各种形态结构时所特有的物理及化学特性, 尤其是 SCED-LCAO 哈密顿的普适性完全取决于优化参考数据库中各种数据的特性. 因此, 为确保 SCED-LCAO 哈密顿的通用性, 我们在优化参考数据库中不仅包括了不同特性的团簇结构, 并且包括了具有扩展态的各种周期性结构.

最后, 将得到的 SCED-LCAO 哈密顿优化参数再用来进行鲁棒 (robust) 性测验. 主要是对具有复杂性及挑战性的体系进行分子动力学计算, 并将得到的稳态结构特性与第一原理计算或实验结果进行比较, 最终确定一组最优化的 SCED-LCAO 哈密顿参数. 表 1 列出的参数就是通过优化及鲁棒性验证后得到的碳 (C)、硅 (Si)、锗 (Ge) 元素的 SCED-LCAO 哈密顿参数.

表 1 碳、硅、锗元素的 SCED-LCAO 哈密顿的优化参数 (parameters) (参见文献 [34, 35, 49])
Table 1. Optimized parameters of SCED-LCAO Hamiltonian for C, Si, and Ge elements (see Ref. [34, 35, 49]).

Parameter	C	Si	Ge	Parameter	C	Si	Ge
ε_s/eV	-17.360	-13.550	-14.000	$\alpha_{ss\sigma}/\text{\AA}^{-1}$	2.153	3.036	2.956
ε_p/eV	-8.329	-6.520	-6.850	$d_{ss\sigma}/\text{\AA}$	0.629	1.322	1.242
ε'_s/eV	-35.712	-13.428	-13.345	$B_{sp\sigma}/\text{\AA}^{-1}$	-0.777	-0.746	-2.149
ε'_p/eV	-22.153	-7.908	-7.505	$\alpha_{sp\sigma}/\text{\AA}^{-1}$	2.013	2.176	2.317
$\alpha_K/\text{\AA}^{-1}$	-0.0329	0.247	0.257	$d_{sp\sigma}/\text{\AA}$	0.782	1.349	1.008
U/eV	14.896	8.046	8.552	$B_{pp\sigma}/\text{\AA}^{-1}$	-1.895	-0.796	-1.580
$B_Z/\text{\AA}^{-1}$	1.475	1.543	1.351	$\alpha_{pp\sigma}/\text{\AA}^{-1}$	1.881	2.349	1.878
A_N/eV	-2.539	-1.257	-1.406	$d_{pp\sigma}/\text{\AA}$	0.377	2.026	1.248
$B_N/\text{\AA}^{-1}$	-1.798	0.158	0.254	$B_{pp\pi}/\text{\AA}^{-1}$	0.236	-0.307	-0.157
$\alpha_N/\text{\AA}^{-1}$	3.115	2.739	2.176	$\alpha_{pp\pi}/\text{\AA}^{-1}$	2.255	3.736	3.051
$d_N/\text{\AA}$	0.800	1.906	1.919	$d_{pp\pi}/\text{\AA}$	0.547	2.282	2.015
$B_{ss\sigma}/\text{\AA}^{-1}$	0.228	0.879	1.352	$R_{\text{cut}}/\text{\AA}$	4.0	6.5	6.5

2.2 SCED-LCAO 哈密顿的普适性、可靠性及鲁棒性

2.2.1 SCED-LCAO 哈密顿的普适性

为确保 SCED-LCAO 哈密顿具有广泛的适用性, 使其既可描述体系各种不同形态的团簇结构又能描述体系的各种周期性结构, 我们在优化参数的过程中, 选择了由第一原理计算结果组成的参考数据库. 之所以采用第一原理计算结果, 主要是由于已有的实验数据不完整所致. 在由第一原理计算结果组成的参考数据库中, 对于团簇结构不仅考虑了最稳态团簇结构参考数据, 而且加入了一些亚稳态团簇结构参考数据以确保 SCED-LCAO 哈密顿的参数可包含亚稳态结构特性. 因为这些亚稳态结构的特性是在分子动力学过程中尤其是团簇重构过程中的重要因素. 而对于周期性结构也尽可能加入

不同相结构的结构优化的参考数据, 以确保 SCED-LCAO 哈密顿能准确地描述不同周期性结构的特性, 同时也包括了对各周期性相结构之间的相对稳定性的准确描述. 表 2.1—表 2.3 列出了 C, Si, Ge 团簇的各种化学键和结合能. 其中包含了许多亚稳态团簇, 例如具有 C_{2v} 对称性的 C_3 团簇、具有 D_{3h} 对称性的 C_4 团簇、具有 D_{2d} 对称性的 C_4 团簇等. 表 2.1—表 2.3 中第 3 及第 7 列给出了由优化的 SCED-LCAO 哈密顿参数计算出的 C, Si, Ge 团簇的各种化学键和结合能的结果, 而第 4 及第 8 列给出了相应的第一原理计算的结果. 这些第一原理计算结果是采用了 Gaussian 软件包中 DFT(MPW1 PM91/CC-PVTZ) 方法得到的^[56]. 从这些表中可以看出, 由 SCED-LCAO 哈密顿计算的结果与由第一原理计算的结果十分符合, 显示了 SCED-LCAO 哈密顿可准确描述各种形态结构的能力.

表 2.1 由 SCED-LCAO 方法^[34,35](第 3 及第 7 列) 和 *ab initio* 方法^[56](第 4 及第 8 列) 计算的具有各种对称性 (symmetry) 的碳团簇 (C_N , $N \leq 6$) 的化学键和结合能 (参见文献^[49] 的表 2)

Table 2.1. Bond lengths (Å) and binding energies (eV) for C_N clusters ($N \leq 6$) in different configurations as obtained by the SCED-LCAO method^[34,35] and *ab initio* calculations^[56] (see Table 2 of Ref.^[49]).

C_N	Symmetry	SCED-LCAO values	<i>ab initio</i> values	C_N	Symmetry	SCED-LCAO values	<i>ab initio</i> values
C_2	D_{ih}	1.293 Å	1.244 Å	C_5	D_{3h}	1.487 Å	1.488 Å
		-5.228 eV	-4.527 eV			2.113 Å	2.013 Å
C_3	D_{ih}	1.329 Å	1.287 Å	C_5	C_{4v}	1.495 Å	1.443 Å
		-6.588 eV	-6.586 eV			1.607 Å	1.668 Å
C_3	C_{2v}	1.326 Å	1.256 Å	C_5	T_d	1.409 Å	1.417 Å
		1.515 Å	1.459 Å			2.301 Å	2.314 Å
C_4	D_{2h}	1.488 Å	1.439 Å	C_6	D_{3h}	1.909 Å	1.823 Å
		-6.698 eV	-6.746 eV			2.090 Å	1.864 Å
C_4	D_{ih}	1.324 Å	1.288 Å	C_6	D_{6h}	1.349 Å	1.298 Å
		1.361 Å	1.306 Å			-6.985 eV	-7.297 eV
C_4	D_{2d}	1.382 Å	1.316 Å	C_6	D_{ih}	1.332 Å	1.270 Å
		1.554 Å	1.555 Å			1.329 Å	1.285 Å
C_4	T_d	1.577 Å	1.621 Å	C_6	D_{4h}	1.355 Å	1.294 Å
		-5.510 eV	-4.830 eV			-7.054 eV	-7.291 eV
C_5	D_{ih}	1.325 Å	1.277 Å	C_6	D_{5v}	1.519 Å	1.536 Å
		1.341 Å	1.282 Å			1.824 Å	1.790 Å
		-7.124 eV	-7.319 eV			-6.909 eV	-6.467 eV
						1.406 Å	1.354 Å
						1.689 Å	1.698 Å
						-6.158 eV	-6.254 eV

表 2.2 由 SCED-LCAO 方法 [34,35] (第 3 及第 7 列) 和第一原理方法 [56] (第 4 及第 8 列) 计算的具有各种对称性 (symmetry) 的硅团簇 (Si_N , $N \leq 6$) 的化学键和结合能 (参见文献 [34] 的表 2)

Table 2.2. Bond lengths (Å) and binding energies (eV) for Si_N clusters ($N \leq 6$) in different configurations as obtained by the SCED-LCAO method [34,35] and ab-initio calculations [56] (see Table 2 of Ref. [34]).

Si_N	Symmetry	SCED-LCAO values	<i>ab initio</i> values	Si_N	Symmetry	SCED-LCAO values	<i>ab initio</i> values
Si_2	D_{ih}	2.226 Å	2.288 Å	Si_5	C_{4v}	2.209 Å	2.275 Å
		−2.435 eV	−2.499 eV			2.358 Å	2.513 Å
						−4.327 eV	−4.266 eV
Si_3	C_{2v}	2.284 Å	2.357 Å	Si_5	D_{ih}	2.082 Å	2.133 Å
		2.168 Å	2.158 Å			2.128 Å	2.144 Å
		−3.413 eV	−3.575 eV			−3.545 eV	−3.534 eV
SiB_3	D_{ih}	2.141 Å	2.167 Å	Si_5	T_d	2.127 Å	2.215 Å
		−3.427 eV	−3.404 eV			3.475 Å	3.617 Å
						−3.334 eV	−3.283 eV
Si_4	D_{2h}	2.275 Å	2.311 Å	Si_6	D_{4h}	2.248 Å	2.363 Å
		−4.101 eV	−4.242 eV			2.639 Å	2.734 Å
						−4.698 eV	−4.664 eV
Si_4	T_d	2.332 Å	2.474 Å	Si_6	D_{3d}	2.261 Å	2.285 Å
		−3.773 eV	−3.659 eV			2.948 Å	3.208 Å
						−3.896 eV	−3.972 eV
Si_4	D_{ih}	2.116 Å	2.156 Å	Si_6	D_{ih}	2.057 Å	2.098 Å
		2.164 Å	2.176 Å			2.072 Å	2.134 Å
		−3.289 eV	−3.364 eV			2.149 Å	2.158 Å
						−3.446 eV	−3.446 eV
Si_5	D_{3h}	2.207 Å	2.306 Å				
		3.141 Å	3.064 Å				
		−4.526 eV	−4.453 eV				

表 2.3 由 SCED-LCAO 方法 [34,35] (第 3 及第 7 列) 和第一原理方法 [56] (第 4 及第 8 列) 计算的具有各种对称性 (symmetry) 的锗团簇 (Ge_N , $N \leq 6$) 的化学键和结合能 (参见文献 [35] 的表 2.3)

Table 2.3. Bond lengths (Å) and binding energies (eV) for Ge_N clusters ($N \leq 6$) in different configurations as obtained by the SCED-LCAO method [34,35] and ab-initio calculations [56] (see Table 2.3 Ref. [35]).

Ge_N	Symmetry	SCED-LCAO values	<i>ab initio</i> values	Ge_N	Symmetry	SCED-LCAO values	<i>ab initio</i> values
Ge_2	D_{ih}	2.326 Å	2.410 Å	Ge_5	D_{3h}	2.348 Å	2.441 Å
		−2.28 eV	−2.294 eV			3.186 Å	3.253 Å
						−4.090 eV	−4.016 eV
Ge_3	C_{2v}	2.440 Å	2.524 Å	Ge_5	C_{4v}	2.342 Å	2.424 Å
		2.128 Å	2.296 Å			2.547 Å	2.669 Å
		−3.073 eV	−3.172 eV			−3.888 eV	−3.815 eV
Ge_3	D_{ih}	2.237 Å	2.260 Å	Ge_5	D_{ih}	2.218 Å	2.233 Å
		−3.129 eV	−3.116 eV			2.242 Å	2.234 Å
						−3.194 eV	−3.152 eV
Ge_4	D_{2h}	2.402 Å	2.445 Å	Ge_5	T_d	2.297 Å	2.333 Å
		−3.678 eV	−3.834 eV			3.751 Å	3.809 Å
						−2.977 eV	−2.934 eV
Ge_4	T_d	2.513 Å	2.625 Å	Ge_6	D_{4h}	2.430 Å	2.518 Å
		−3.370 eV	−3.343 eV			2.786 Å	2.899 Å
						−4.158 eV	−4.191 eV
Ge_4	D_{ih}	2.239 Å	2.252 Å	Ge_6	D_{3d}	2.395 Å	2.442 Å
		2.258 Å	2.275 Å			2.590 Å	2.484 Å
		−3.017 eV	−3.027 eV			−3.545 eV	−3.538 eV

图 1 给出了由 SCED-LCAO 方法计算的 C, Si, Ge 元素各种周期性晶体结构的相图, 其中包括了碳元素的石墨结构(graphite), 金刚石结构(diamond), 及简立方(sc)、体心立方(bcc)和面心立方(fcc)等高压相的晶体结构(图 1(a)), 硅元素的金刚石结构及简立方、体心立方、面心立方等高压相的晶体结构(图 1(b)) 和锗元素的金刚石结构及简立方、体心立方、面心立方等高压相的晶体结构(图 1(c)). 图中横坐标是相对原子体积 V/V_0 , 其中 V_0 分别是对应 C, Si, Ge 的金刚石晶体相结构的平衡态原子体积; 纵坐标是体系的相对能量 ($E_{re} = E_{total} - E_0$), E_{total} 为体系总能量, E_0 是对

应金刚石晶体相结构的平衡态的能量; 虚线曲线是相应的 DFT 结果 (VASP-GGA) [16–18]. 很明显, 由表 1 给出的优化的 SCED-LCAO 哈密顿参数得到的相图结果与由 DFT 方法得到的结果高度一致, 这种一致性不仅表现在常温常压下的稳态金刚石相, 也表现在高压下的 sc, bcc 及 fcc 相. 值得一提的是, SCED-LCAO 哈密顿之所以能够描述不同相结构是因为其包含了由周围环境影响的多体相互作用, 尤其是在均匀电荷分布体系下仍能描述周围环境影响, 克服了通常的双中心及 TB 方法在描述高压相结构方面的缺陷 (详细讨论见文献 [34]).

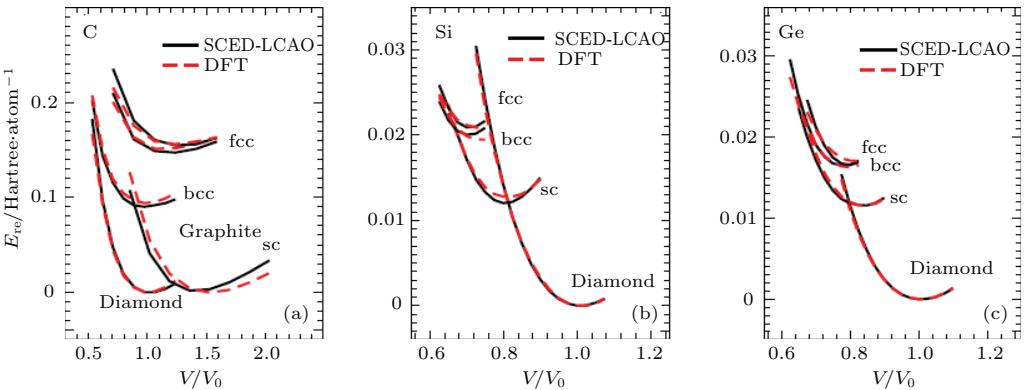


图 1 C, Si, Ge 元素各种周期性晶体结构的相图, 实线曲线是 SCED-LCAO 方法的结果 [34,35], 虚线曲线是相应的 DFT 方法的结果 [57,58]

Fig. 1. Relative energy versus the relative atomic volume for different bulk phases of C (a), Si (b), and Ge (c), respectively, where the relative energy is defined as the difference between the total energy per atom of any bulk phase and that of the bulk diamond phase at its equilibrium volume (V_0). Solid curves, the SCED-LCAO calculations [34,35] and dotted curves, DFT-LDA [57,58] calculations.

2.2.2 SCED-LCAO 哈密顿的可靠性

为进一步验证 SCED-LCAO 哈密顿在预测电子结构特性的可靠性, 我们还计算了 C, Si, Ge 元素的金刚石晶体相的电子能带结构及弹性常数. 图 2 给出了 C, Si, Ge 元素的相应金刚石晶体相的电子能带结构. 可以看到 SCED-LCAO 哈密顿能

正确地描述 C, Si, Ge 元素的金刚石晶体相的电子能带结构的特征, 包括碳金刚石晶体的直接能隙特征 (能隙为 5.44 eV), 硅晶体的间接能隙特征 (能隙为 0.76 eV) 和锗晶体的间接能隙特征 (能隙为 0.46 eV). 表 3 则列出了由 SCED-LCAO 哈密顿计算的 C, Si, Ge 在其相应的金刚石晶体相结构下的

表 3 C, Si, Ge 元素的金刚石相结构的电子结构在一些高对称点的带能量, 其中相应的 DFT 结果 [16–18,58] 列在括号中
Table 3. Band structure energies (in eV) at high symmetry points of bulk C, Si, and Ge (diamond phase) obtained from the SCED-LCAO method and compared with the DFT calculation results [16–18,58] (parenthesis).

Band index	C	Si	Ge
Γ_{1v}	-20.95(-21.46) ^a	-11.77(-11.93) ^b	-11.87(-12.48) ^b
X_{4v}	-6.11(-6.28) ^a	-3.30(-2.88) ^b	-3.09(-3.04) ^b
$L_{2'v}$	-16.02(-15.71) ^a	-10.10(-9.52) ^b	-10.19(-10.36) ^b
L_{1v}	-11.35(-13.34) ^a	-6.62(-7.00) ^b	-6.81(-7.41) ^b
L_{3v}	-3.29(2.79) ^a	-1.89(-1.20) ^b	-1.73(-1.39) ^b

a: Ref. [16–18]; b: Ref. [58]

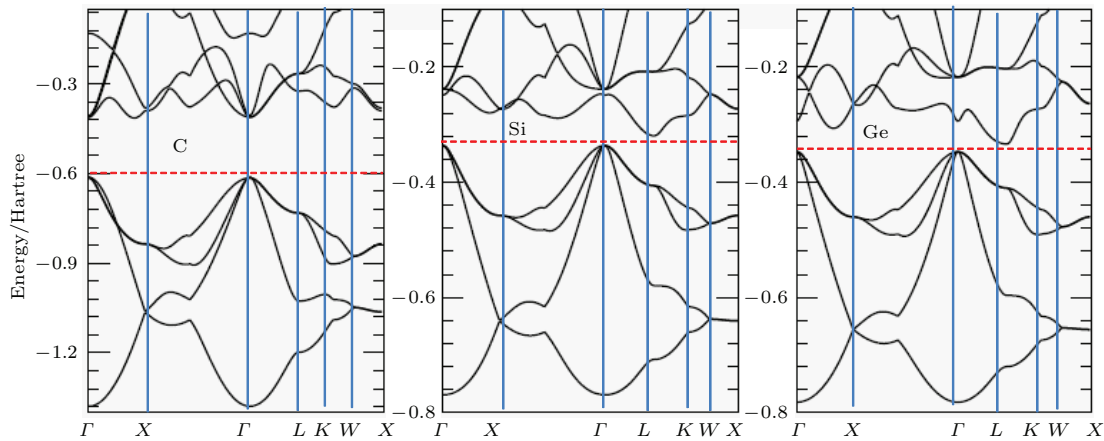


图2 C, Si, Ge 元素的相应金刚石相的电子能带结构, 红虚线为费米能级
Fig. 2. Band structures of bulk C, Si and Ge (diamond phase), the red dashed lines are the corresponding Fermi levels.

电子结构在一些高对称点的带能量, 并与相应的DFT 结果(括号内)进行了比较. 从比较结果可见, 用SCED-LCAO 方法得到的结果与用DFT 法得到的结果十分符合, 验证了SCED-LCAO 哈密顿描述电子能带结构的可靠性.

表4 列出了C, Si, Ge 的金刚石相结构的弹性常数. 因为这些弹性常数的计算涉及体系总能量在

平衡点的二阶导数, 因此, 这些计算结果对SCED-LCAO 哈密顿的可靠性是一个十分苛刻的考验. 从表4 中可以清楚地看到, 用SCED-LCAO 哈密顿得到的结果与DFT [59] 的结果及实验值 [60,61] 十分吻合, 这种符合性远优于其他TB 的方法 [26–30,62–67] (详细讨论请参看文献 [34]), 进一步证实了SCED-LCAO 哈密顿的可靠性.

表4 用SCED-LCAO 方法 [34] 计算的C, Si, Ge 的金刚石相的弹性常数 (C_{11} , C_{12} , 和 C_{44}), 并列出了相应的DFT 结果 [59] 及实验 [60,61] 观测值 (参见文献 [35] 表3)

Table 4. Bulk elastic constants for the diamond phase of C, Si, and Ge calculated using the SCED-LCAO method [34] and DFT [59], experimental values reported in the literature [60,61] are listed for the comparison with theoretical results (see Table 3 of Ref. [35]).

Element	C_{11} /GPa			C_{12} /GPa			C_{44} /GPa		
	SCED-LCAO	DFT [59]	Expt.	SCED-LCAO	DFT [59]	Expt.	SCED-LCAO	DFT [59]	Expt.
C	989.3	1099.6	1079 [60]	147.3	142.8	124 [60]	612.5	587.0	578 [60]
Si	166.3	162	166 [61]	61.7	62.8	64 [61]	93.7	77.2	79.6 [61]
Ge	129.1	128.5	126 [61]	46.9	45.7	44 [61]	69.5	66.8	67.7 [61]

2.2.3 SCED-LCAO 哈密顿的鲁棒 (robust) 性

以上通过对C, Si, Ge 的各种团簇结构及周期性体系的物理及化学性能的计算并与第一原理和实验结果的比较, 可以充分证明SCED-LCAO 哈密顿具有广泛的适用性及可靠性优势. 为了验证SCED-LCAO 哈密顿的鲁棒性, 我们研究了一些对半经验哈密顿具有挑战性的复杂体系. 通过对这些复杂体系的研究结果来证实SCED-LCAO 哈密顿不仅具有广泛适用性、可靠性, 还具有预测新型材

料结构的功能.

2.2.3.1 Si(001) 表面重组

Si(001) 表面具有不同的重组对称性, 其中包括 $P1 \times 1$, 2×2 , 4×2 及 $C4 \times 2$ 对称性. 实验观测到 $C4 \times 2$ 对称性是最稳定的表面重组结构 [68–71]. 通常的理论计算包括DFT 都是通过比较各种对称性的Si(001) 表面重组结构的相对能量来确定相对稳定性, 并发现 $P1 \times 1$ 对称性相对不稳定而 $C4 \times 2$ 对称性相对最稳定. 我们则采取分子动力学方法对

$P1 \times 1$ 对称性进行弛豫来观察 Si(001) 表面重组的稳定性特征. 图 3 给出了 Si(001) 表面总能量随弛豫时间的变化趋势. 从图中可以发现 $P1 \times 1$ 的确是一个亚稳态, 其表面上的 Si 原子在 0.05 ps 内迅速配对成键 (on set of dimerization), 然后经过另外 0.075 ps, 这些键形成翘曲 (buckling) 形式 (见图 3 中的几何图形). 再经过 0.375 ps, 这些 buckling 键形成 $C4 \times 2$ 对称性. 即在经过 0.5 ps 后 Si(001) 表面由具有 $P1 \times 1$ 对称性的亚稳态直接弛豫到了具有 $C4 \times 2$ 对称性的最稳定表面重组结构. 我们同时发现电荷在 buckling 键上的重组是形成 $C4 \times 2$ 对称性的决定因素. 这一分子动力学动态弛豫结果不仅证明了 SCED-LCAO 哈密顿能正确地描述 $C4 \times 2$ 重组对称性的稳定性, 而且表明了 SCED-LCAO 哈密顿的势能具有很强的驱动力 (driving force), 能够使体系克服 $P1 \times 1$ 与 $C4 \times 2$ 之间的势垒而达到最稳定态. 我们将所得到的 $C4 \times 2$ 结构参数与 DFT 及实验结果进行了比较, 其结果十分符合 (见表 5), 这一鲁棒性测验的结果从一个侧面证实了 SCED-LCAO 哈密顿具有可预测性.

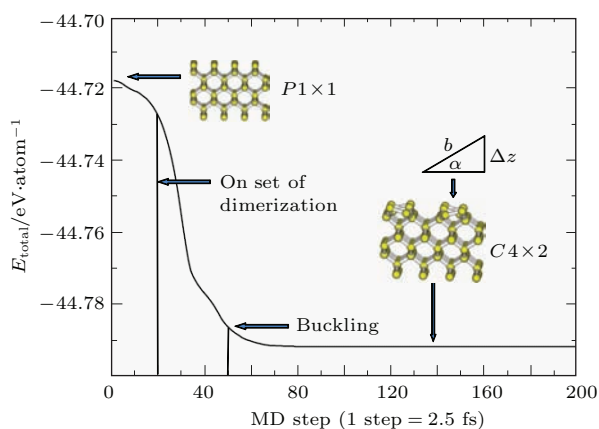


图 3 Si(001) 表面从初始的 $P1 \times 1$ 对称性 (左上图) 经过弛豫最终稳定到具有 $C4 \times 2$ 对称性 (右下图) 的表面重组分子动力学模拟, 其中, 几何示意图给出 $C4 \times 2$ 对称性特性, b 为键长, α 为 buckling 角, Δz 为 buckling; 竖轴为平均原子总能量, 横轴为分子动力学 (MD) 的弛豫步长, 每一步长为 2.5 fs

Fig. 3. Total energy per atom as a function of MD steps (1 step = 2.5 fs) in the SCED-LCAO MD simulation reveal the $C4 \times 2$ reconstruction (right inset) as the most stable structure for the Si (100) surface with ideal $P1 \times 1$ symmetry (left inset) as the initial configuration. The insert geometry indicates the $C4 \times 2$ reconstruction structure, where b is the bond length, α , the buckling angle, and Δz , the buckling, respectively.

表 5 Si(001) 表面 $C4 \times 2$ 对称性的表面重组的束缚能 ($\Delta E/\text{dimer}$ in eV), 键长 ($b/\text{\AA}$), buckling 角 (α/degree), 及 buckling ($\Delta z/\text{\AA}$) 的 SCED-LCAO 哈密顿结果 (第 2 列), DFT 的结果 (第 3 列), 及实验的结果 (第 4 列) (参见文献 [34] 表 5)

Table 5. Characteristics of the buckled dimer row on the Si (001) $C4 \times 2$ reconstructed surface: $\Delta E/\text{dimer}$ is the binding energy per dimer (in eV), b denotes the dimer bond length (in $\text{\AA}$), Δz the height of the bulked dimer (in $\text{\AA}$), and α the angle of the dimer with respect to the surface (in degree) (Table 5 in Ref. [34]).

Properties	Present work	DFT-LDA	Experiment
$\Delta E/\text{dimer}$	1.18	1.39 ^a	
b	2.47	2.29 ^a	2.45 ± 0.1^b
Δz	0.69	0.69 ^a	
α	16.19	17.5 ^a	

a: Ref. [68]; b: Ref. [69].

2.2.3.2 Si 原子在 Si(111)-(7 × 7) 表面的择优吸附位置

众所周知, Si(111)-(7 × 7) 表面是一个极为复杂的 DAS (dimer-adatom-stacking fault) 重组结构 [72–75], 能否准确地描述这一复杂结构通常是对所有半经验哈密顿的极为苛刻的挑战. 我们用 SCED-LCAO 方法成功地得到了动态弛豫后稳定的 Si(111)-(7 × 7) 表面重组结构. 其俯视结构如图 4(a)–(d) 所示, 其中绿色实圈为吸附原子, 蓝色空心圈为第一 (较大圈) 及第二层 (较小圈) 原子, 蓝色点为第三 (较大点) 及第四层 (较小点) 原子. 这一结果充分证明了 SCED-LCAO 哈密顿可以准确地描述 Si(111)-(7 × 7) 表面重组结构. 在此结果的基础上, 我们通过在 Si(111)-(7 × 7) 表面上系统地研究孤立 Si 原子在 Si(111)-(7 × 7) 表面的吸附能, 确定了 Si 原子在 Si(111)-(7 × 7) 表面的择优吸附位置 (如图 4(a)–(d) 所示). 依据所得到的择优吸附图, 低能势垒以及相互临近位置, 我们预测了孤立 Si 原子被吸附到 Si(111)-(7 × 7) 表面的 3 种可能的吸附势阱, 其中包括了三角形势阱 (图 4(a))、六环形势阱 (图 4(b)) 及肩条状势阱 (图 4(c)). 其中三角势阱能量最低, 其次为六环形势阱, 然后是肩条状势阱. 同时发现在 Faulted half 的吸附能较低于在 unfaulted half 吸附能 (图 4(d)). 所有以上的结果与由 DFT 计算的结果一致 [72,73,76], 同时也解释了实验中观察到的有关孤立 Si 原子被吸附到 Si(111)-(7 × 7) 时的轨迹印象图 [77–79], 即: 1) 在低温下孤立 Si 原子的轨迹印象图集中在三角

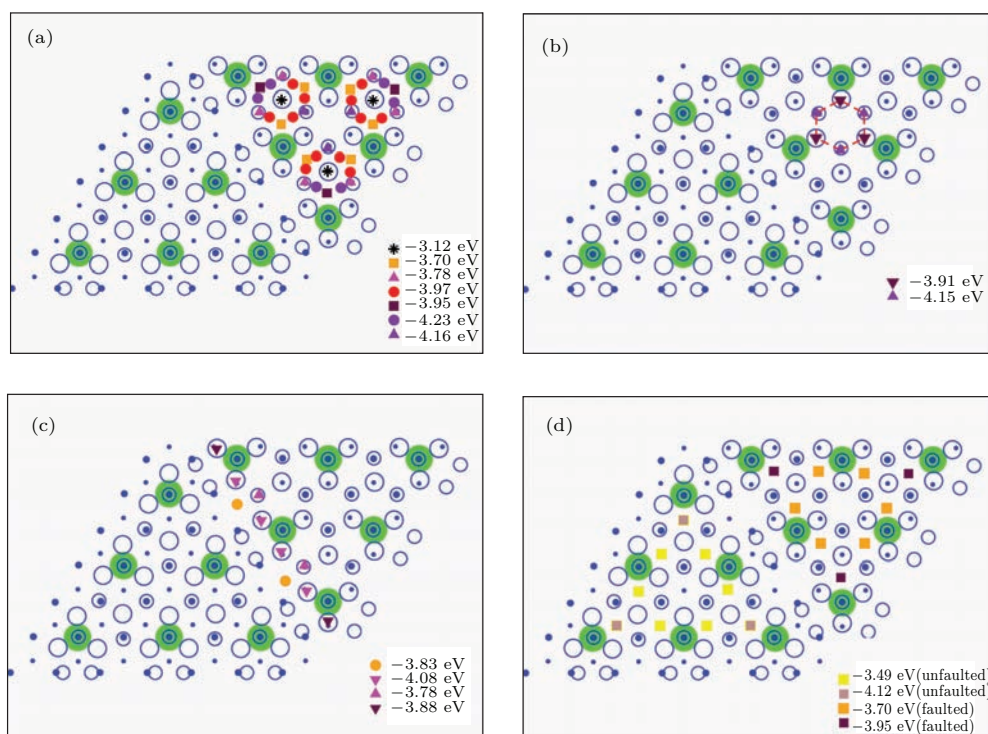


图4 Si原子被吸附到Si(111)-(7×7)表面的3种可能吸附势阱盆的俯视图 (a) 三角形势阱盆; (b) 六环形势阱盆; (c) 肩条形势阱盆; (d) 在 faulted half 及 unfaulted half 吸附能; 在各个吸附点的吸附能由图中右下角的不同形状、颜色表示

Fig. 4. Three basins of attractions (triangular-type (a), hexagonal ring-type (b), and shoulder-type (c), respectively) for a silicon monomer on the Si(111)-7×7 reconstructed surface. The adsorption energies at the faulted half are also lower than the corresponding adsorption energies at the unfaulted-half (d). The circles, triangles, the squares, and the stars with different colors (at the right bottom corner of each figure) indicate the different adsorption energy levels.

形势阱盆区域(见文献[77]图4(a)); 2) 在室温下发现在六环形势阱盆区域内的孤立Si原子的轨迹印象图(见文献[77]图2(a)); 3) 低温下4个Si原子倾向于在肩条状形势阱盆的角区域而室温下出现在中心区域。综合所得到的择优吸附图还可解释实验中观察到的有关魔幻团簇(magic clusters)在六个突起部(protrusions)(即三角形势阱盆区域)中的现象[77-79], 更进一步地证实了SCED-LCAO哈密顿的广泛性、可靠性、鲁棒性及预测性(有关详细讨论请参见文献[34])。

2.2.3.3 碳元素的Bucky-diamond团簇结构

另外一个对SCED-LCAO哈密顿的鲁棒性测试是碳元素的bucky-diamond结构的团簇。Galli小组在2003年用DFT方法首先发现了在碳家族中的一个新成员: bucky-diamond团簇[80]。该团簇的特性之一就是其表面是由 sp^2 键形成的富勒烯(fullerene)笼状结构, 而其内核则是由 sp^3 键形成的金刚石结构。能否描述 sp^2 及 sp^3 键共存的结构对半经验哈密顿也是一个非常具有挑战性的考验。我们从碳金刚石晶体结构中取出一个以碳原子为

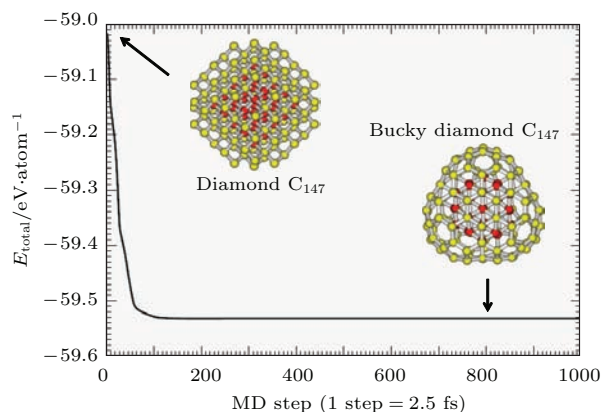


图5 由碳金刚石晶体结构中取出的球形 C_{147} 团簇(左上角插图)经弛豫后得到的bucky-diamond结构的 C_{147} 团簇(右下角插图)的分子动力学模拟过程, 红色小球代表内核保持金刚石晶体结构的35个碳原子, 黄色小球代表外层型成富勒烯笼结构的112个碳原子

Fig. 5. Energy per atom as a function of MD step (1 step=1.5 fs) for the relaxation of the carbon C_{147} cluster. The cluster is initially constructed from the spherical truncation of the diamond bulk (up-left) and finally stabilized to a bucky diamond structure (bottom right). The red balls represent the inner core 35 C atoms forming the tetrahedral network, and the yellow balls represent 112 C atoms forming the fullerene surface.

中心的球形 C_{147} 团簇(图 5 左上角插图), 然后对其进行动态弛豫(如图 5 所示). 经过 1.5 ps 后, 这个具有金刚石结构的团簇直接演化成为一个 bucky-diamond 结构的团簇(见图 5 右下角插图), 非常成功地得到了与 DFT 预测一样的结果, 从而更进一步证明 SCED-LCAO 哈密顿具有预测性^[49].

2.3 SCED-LCAO 方法的效率

发展 SCED-LCAO 半经验方法的目的之一就是使其除了比一般半经验方法具有广泛适用性、可靠性及预测性之外, 还能在运算时间、内存空间及计算成本上远少于 DFT 等第一原理, 从而具备更有效地应用到研究大尺度复杂体系的能力. 近几年来, 我们应用 SCED-LCAO 方法研究了碳及碳化硅纳米团簇、硅及碳化硅纳米线体系. 为了检验 SCED-LCAO 方法相对 DFT 方法的运算效率, 我们用中等尺寸的体系对两种方法做了比较. 表 6 给出了用 SCED-LCAO 及 DFT 方法对具有金刚石晶体结构的球形 C_{147} 碳团簇进行动态弛豫所需的内存空间(memory)、运算时间(wall time)及模拟时间(simulation time)的比较. 其中 DFT 的计算采用了 VASP 软件^[16–18]. 其平面波函数基组的能量截断(cut-off)为 286 eV, 赝势为 ultra-soft pseudo-potentials (US-PP)^[81–83], 交换相关势为 Perdew and Wang (PW'91)^[84] 以及超级元胞为 $25 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA}$. 能量收敛阈值为 10^{-5} eV. 结构弛豫采用了 CG (conjugate gradient) 方法, 原子力收敛阈值为 10^{-3} eV/Å. SCED-LCAO 方法的计算是利用了实空间. 原子力收敛阈值为 10^{-3} eV/Å, 整个计算采用了 8 核并行, 运算速度为 1.6-GHz. 从表 6 中可以看出, SCED-LCAO 方法比 DFT 方法运算快约 20 倍, 而所需的内存只有 DFT 方法的 1/6 倍. 需要说明的一点是, 从图 5 中可清楚地看到, 虽然我们用了 1.5 ps 模拟时间, 但实际上当 C_{147} 团簇弛豫到 0.4 ps 时, 我们已经得到了稳定的 bucky-diamond 结构团簇. 也就是说 SCED-LCAO 方法实际上只需用小于两个小时的运算时间就可得到稳定的 bucky-diamond 结构团簇. 而用 DFT 方法虽然只用了 0.096 ps 模拟时间来得到稳定的 bucky-diamond 团簇, 但却花费了近 95 个小时的运算时间(见表 6 第三列). 以上结果证明了 SCED-LCAO 方法具有较高的运算效率及较低的运算成本. 因此, 用 SCED-LCAO 方法系统地研究大量同类异构(几十或上百个结构)体系动力学性质及相

对稳定性是十分有利的. 比如, 我们可以在有限的时间内对大量的不同尺寸、不同类型的碳团簇(包括球形团簇、碳笼、二十面体团簇、多层碳笼)进行系统的动态弛豫计算, 从而系统地研究这些体系的相对稳定性(见文献^[50]), 而如此大量的计算若用 DFT 方法来做要花费巨大的计算成本.

表 6 由 SCED-LCAO^[34,35] 及 DFT^[16–18] 方法对碳金刚石晶体结构的 C_{147} 团簇进行动态弛豫得到 bucky-diamond 结构的 C_{147} 团簇所需的内存空间、运算时间及模拟时间的比较, 计算采用 8 核并行, 运算速度为 1.6 GHz
Table 6. A comparison of the estimated computational cost in the relaxation of the C_{147} cluster (speed and memory usage) between the SCED-LCAO method^[34,35] and the DFT-based VASP package^[16–18]. The calculation for C_{147} was done on an eighteen CPU AMD Athlon MP processor with a clock speed of 1.6 GHz.

Method	Memory/MB	Wall time	Simulation time (pico second)
VASP	~ 300	~ 95 h	0.096
SCED-LCAO	~ 50	~ 5 h	1.5

对于超大尺度体系(几千至几万个原子), 我们同时在分子动力学计算中加入了与体系尺度具有线性标度的 order- N ($O(N)$) 计算方法^[85,86]. 这个方法使在实空间的态密度矩阵计算与体系尺度成线性关系, 从而大大加快了计算体系总能量及原子作用力的速度, 尤其是在对 SCED-LCAO 方法进行并行化后更为快捷. 通常情况下, 用 $O(N)$ 版的 SCED-LCAO 分子动力学方法来计算的体系尺度要比用 DFT 分子动力学方法来计算的体系尺度大近两个数量级, 且运算速度快近 2—3 个数量级. 图 6 给出了用 $O(N)$ -SCED-LCAO 方法所需的运算时间和内存空间(图 6(a))与体系尺度的线性关系. 以硅纳米线为例^[87], 我们比较了硅纳米线体系从 400 个硅原子(对应直径约为 3 nm 的硅纳米线)到 20000 个硅原子(对应直径为约 15 nm 的硅纳米线)的弛豫所需的运算时间和内存空间. 在 Linux cluster (16-way athlon, 1.6 GHz processors) 上运行的结果显示, 对最大体系(约 19600 个原子)而言, 每一次的弛豫步长(2.5 fs)所需时间仅为 8 min, 而所需内存为 1.25 GB. 如果考虑到电荷自洽收敛, 每一步长约需 2 h. 当采用并行后, 运算速度会大大加快, 因为运算速度与并行基本成线性关系(见图 6(b)). 对于如此大尺度体系进行 DFT 等第一原理计算几乎是难以实现的.

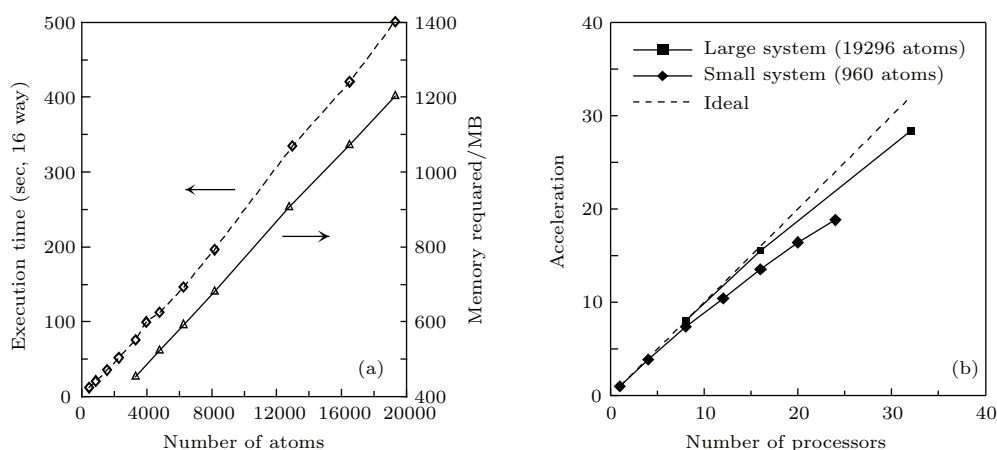


图6 (a)用O(N)-SCED-LCAO方法弛豫硅纳米线所需的运算时间(虚线)和内存空间(实线)与体系尺度的线性关系,硅纳米线的尺度从3 nm(约400原子)到15 nm(约20000原子);(b)并行速度与核数目在对不同尺度的硅纳米线体系使用下的关系;该计算使用的是16-way Linux cluster using Athlon 2.4 GHz processors(参见文献[35]图2)

Fig. 6. (a) The scaling of the computational time (left coordinate) and memory (right coordinate) as a function of the system size in the calculation of the total energy of silicon nanowires using the order- N SCED-LCAO method, the size of Si NWs considered ranged from 3 nm (~ 400 atoms) to 15 nm (~ 20000 atoms); (b) the gain in computational time (referred as acceleration) as obtained in the parallel implementation of the O(N)/SCED-LCAO MD is shown as a function of the number of processors. Calculations were carried out on a 16-way Linux cluster using Athlon 2.4 GHz processors (see Fig. 2 in Ref. [35]).

最近,我们利用O(N)-SCED-LCAO方法对碳化硅(SiC)纳米线的不同构型、不同结晶方向及纳米线径向尺度的表面重构的稳定性进行了系统的研究。图7给出了体系的相对能量与纳米线径向尺度的关系,其中纳米线径向尺度从10 Å(晶胞约100个原子)到140 Å(晶胞约20000个原子)。这些体系分别包括了3C晶体结构沿111晶向的六角形纳米线(3C-Hexagons $\langle 111 \rangle$),沿001晶向的多边形纳米线(3C-Polyhedrons $\langle 001 \rangle$),及2H, 4H和6H晶体结构沿0001晶向的六角形纳米线(2H-Hexagons $\langle 0001 \rangle$, 4H-Hexagons $\langle 0001 \rangle$, 6H-Hexagons $\langle 0001 \rangle$)。研究发现在纳米线径向尺度小于140 Å的情况下,2H晶体结构沿0001晶向的六角形纳米线相对其他构型的纳米线更加稳定。图7的插图中给出了应用DFT^[16–18]方法计算的结果。可以明显地看出SCED-LCAO方法的结果在纳米线径向尺度小于35 Å内与DFT的结果十分符合。而对于纳米线径向尺度大于35 Å的体系,由于体系尺度过大($N > 500$ 个原子)已基本超出用DFT进行分子动力学模拟的范围,只有用SCED-LCAO方法。由此看出应用SCED-LCAO方法研究大尺度复杂体系的有效优势。有关碳化硅纳米线研究的详细结果请参考文献[35, 51]。

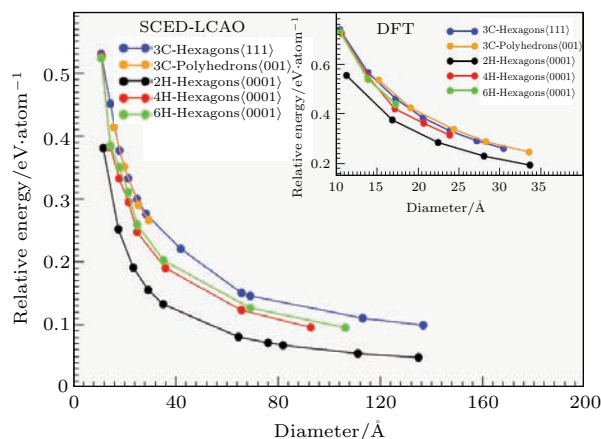


图7 碳化硅纳米线相对能量与纳米线径向尺度的关系,这些体系分别包括了3C晶体结构沿111晶向的六角形纳米线(3C-Hexagons $\langle 111 \rangle$)和沿001晶向的多边形纳米线(3C-Polyhedrons $\langle 001 \rangle$),及2H, 4H和6H晶体结构沿0001晶向的六角形纳米线(2H-Hexagons $\langle 0001 \rangle$, 4H-Hexagons $\langle 0001 \rangle$, 6H-Hexagons $\langle 0001 \rangle$);插图中给出了相应的DFT^[16–18]的结果(参见文献[35]图10)

Fig. 7. The relative energy versus the diameter of SiC NWs corresponding to different orientations and different morphologies (e.g., 3C-Hexagons along $\langle 111 \rangle$ direction, 3C-Polyhedrons along $\langle 001 \rangle$ direction, 2H-Hexagons along $\langle 0001 \rangle$ direction, 4H-Hexagons along $\langle 0001 \rangle$ direction, and 6H-hexagons along $\langle 0001 \rangle$ direction), calculated using the SCED-LCAO method^[34] and the DFT-based VASP package^[16–18] (see the inset), respectively. The relative energy is defined as the difference between the total energy per atom of any configuration of the SiC NW and the total energy per atom of 3C-SiC bulk (see Fig. 10 in Ref. [35]).

综上所述, 以 SCED-LCAO 哈密顿发展起来的分子动力学方法可以非常有效地用来研究大尺度及复杂体系的结构性能、物理性能及化学成键性能; 其广泛适用性可以用来研究不同成键过程和各种形态的结构(一维, 二维, 三维, 表面, 杂质, 缺陷等); 其可靠性及预测性可用于发现、预测、设计新型纳米功能材料, 尤其是 SCED-LCAO 哈密顿包含了电荷自洽和环境因素, 从而能准确地研究涉及断键、成键等复杂的化学、物理过程. 我们将在以下章节中举出一系列应用例子来展示 SCED-LCAO 方法的功能.

3 SCED-LCAO 哈密顿的应用

在本章节中我们将通过应用 SCED-LCAO 方法对各种不同体系的研究来展示 SCED-LCAO 哈密顿的预测能力及计算效率. 这些应用研究包括: 1) C_{147} bucky-diamond 结构的团簇在高温下的相变过程; 2) 碳纳米管的生成机理初探; 3) 碳化硅二维体系 sp^2 成键的研究; 4) bucky-diamond 结构的 $Si_{68}C_{79}$ 团簇的发现; 5) Si_nC_m 笼状结构的动态自补缝合过程. 这些应用例子不仅包括了有限尺度的团簇, 还包括了周期性体系; 既讨论了不同体系的热力学过程, 又涉及了化学成键与结构组成的关系. 由于这些体系的结构组成及电子结构特性是体系中量子尺寸效应、表面重组、局域环境影响以及几何形态等各种因素的综合体现, 因此能否正确地描述这些特征的关键取决于动态过程中能否正确地描述电荷重新分布及多中心相互作用的环境影响. 通过对这些体系的研究可以验证 SCED-LCAO 的可靠性和预测性. 同时证明 SCED-LCAO 方法确实具有对于复杂体系, 大尺度体系进行综合性研究的计算能力.

3.1 Bucky-diamond 结构的 C_{147} 团簇在高温下的结构相变

在发现富勒烯 C_{60} 结构后, 人们对是否存在稳定的大尺度富勒烯碳笼十分感兴趣. 其原因之一就是大尺度富勒烯碳笼有可能用来作为在人体内传递药物的载体, 对疾病的治疗有很大的应用潜力. 在实验中生长大尺度碳笼(大于 C_{60})^[88] 仍然是十分具有挑战性的课题. 主要是因为随着尺度加大, 由 sp^2 杂化轨道变形而引起的应变也随之增加,

从而增加其不稳定性^[89,90]. 因此, 寻找生长大尺度碳笼的有效途径已成为人们努力研究的课题之一. 近年来实验报告指出纳米金刚石颗粒能在真空中退火 (annealing) 到 1000 °C 和 1500 °C 时转变成 onion 结构^[91,92]. 由此产生的一个有趣问题就是能否用这种技术来提供由纳米金刚石或 onion 转变成大尺度碳笼结构的途径. 为了寻找相关答案并为实验提供生长大尺度碳笼的有效途径, 我们通过计算机模拟进行了探讨. 我们采用 bucky-diamond 结构的 C_{147} 团簇作为一个案例, 并用 SCED-LCAO 分子动力学方法系统地对该团簇进行了热力学过程研究.

由于 bucky-diamond 结构的 C_{147} 团簇是一个由 35 个内核原子组成的金刚石结构及由 112 个外壳原子组成的富勒烯碳笼包围而形成, 当加热时, 在不同的温度下, 局部结构的原子会发生断键及成键等重组现象, 从而导致结构的改变. 图 8 给出了用 SCED-LCAO 分子动力学方法模拟的三种不同的热力学相变过程. 第一个过程是将 bucky-diamond 结构的 C_{147} 团簇在 10 ps 内均匀加温到 2500 K (图 8(a)). 研究发现在这 10 ps 内, bucky-diamond 结构的外壳在 5 ps 内破开, 部分内核原子(7 个)移动到外壳缺口处. 在这些原子与外壳其他原子成键构成新的笼状结构后, 剩余的内部核原子(28 个)也重新组成内笼结构. 在到达 10 ps 时, 该体系完全转化成双笼子套嵌的 onion 结构. 当达到热平衡后, 将体系逐渐降温至 0 K, 并发现双笼子层之间的平均距离为 2.5 Å. 这个距离远大于碳原子的键长, 不过要小于石墨碳的层之间的距离. 值得注意的是在此过程中省略了 van der Waals 弱相互作用的影响, 主要是基于我们在对大尺度 onion 的研究中发现壳与壳之间的相互作用主要由静电场相互作用主导(详细讨论请参考文献[93]). 研究结果证实了实验所观察到的由纳米金刚石颗粒转变成 onion 结构的现象^[91,92].

第二个热力学过程是从 bucky-diamond 结构的 C_{147} 团簇中得到的双层 onion 结构进行缓慢均匀加温至 3200 K (图 8(b)). 在大约 4 ps 内, 内壳笼状结构首先在 0.5 ps 时破裂, 内壳原子开始向外壳移动. 当加温进行到 1.0 ps 时, 外壳笼状结构开始破裂. 经过约 4 ps 时间后, 所有内壳层原子都移动到外壳缺口处, 并与外壳原子成键. 当达到热平衡后, 将体系缓慢降温至 0 K, 发现体系

最终构成一个空心壳的笼状结构, 于是完成了从 onion 结构到笼状结构的相变. 第三个热力学过程是直接从 bucky-diamond 结构的 C_{147} 团簇出发, 并给每个原子施以一定的初始动能, 使其缓慢升温至 3500 K 图 8(c)). 在 5 ps 时间内, 内部核首先在 1.3 ps 时破开, 在 2.0 ps 时内核全部破坏, 同时外壳也打开. 在约 5.0 ps 内, 内部原子全部移动到外壳并与外壳原子重新分布形成一个空心状结构. 当达到热平衡后, 将体系缓慢降温, 最终在 0 K 下形成笼状结构. 研究发现无论从双层的 onion 结构还是从 bucky-diamond 结构出发, 都可经过适当的热力学过程生成碳笼状结构. 与第二热力学过程不同, 在第三热力学过程中, 因内核原子具有一定的初始动能, 使内核能够完全破裂, 内核原子移动到表面与外壳原子重新形成碳笼式结构. 第二和第三热力学过程的模拟结果同时为生长大尺度碳笼提供了有效的实验途径.

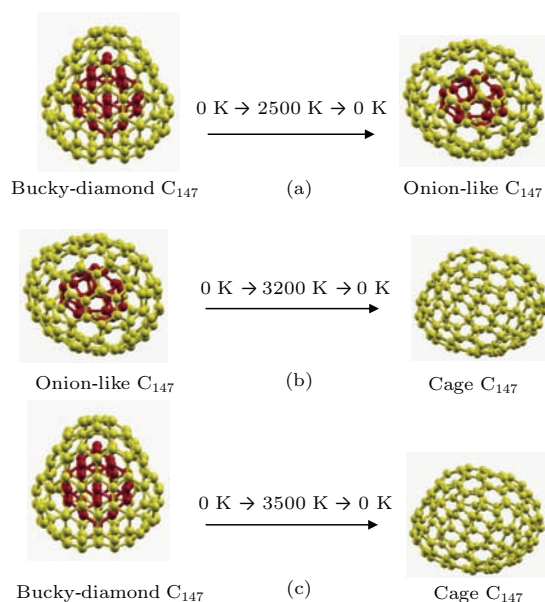


图 8 Bucky-diamond 结构的碳 C_{147} 团簇在高温下结构相变 (a) 从 bucky-diamond 结构到 onion 结构的相变; (b) 从 onion 结构到笼状结构的相变; (c) 从 bucky-diamond 结构到笼状结构的相变; 红色原子代表内部碳原子

Fig. 8. Phase transformations of a C_{147} cluster: (a) From a bucky-diamond structure to an onion structure (heated to 2500 K and slowly cooled to 0 K); (b) from an onion structure to a cage structure (heated to 3200 K and slowly cooled to 0 K); (c) from a bucky diamond structure to a cage structure (heated to 3500 K and slowly cooled to 0 K). The inner atoms are represented by red circles and the outer shell atoms by yellow circles.

值得指出的是, 进行这种升温降温模拟的计算过程并不是一个简单的模拟运算, 因为每次模拟升

温降温的过程都需要近 40 ps (升温约 10 ps, 热平衡约 10 ps, 降温约 20 ps) 的时间, 基本超出 DFT 等类似方法对这类尺度的体系进行热力学计算的能力. 如表 6 所示, 用 DFT(VASP) 方法^[16–18] 仅仅模拟形成 bucky-diamond 结构 C_{147} 团簇的动态弛豫过程 (约 0.096 ps) 就需要用比 SCED-LCAO 方法长约 20 倍的时间. 因此, 用 SCED-LCAO 方法模拟与温度有关的结构相变的热力学过程确实是一个十分有效的计算工具.

3.2 碳纳米管的最初生长机理探索

至今为止, 已发展出许多不同的碳纳米管生长的途径与方法^[94–105], 包括弧光放电 (AD)^[94] 法、激光烧蚀 (LA) 法^[101]、化学气相沉积 (CVD) 法^[96–100]. 除了用传统的过渡金属纳米颗粒作为生长碳纳米管的催化剂外, 人们还发现其他粒子包括各种贵金属氧化物^[101–103]、半导体颗粒都可以用来作为适当的催化剂^[104]. 最近, 还发现用纯碳金刚石体系也可生长碳纳米管^[105]. 虽然从这些生长方法中还没有发现一个共同的原理来解释碳纳米管的生长, 不过可以明确的是, 无论用什么生长方法, 一旦碳原子从具有碳原子的母体中自由出来后, 都应当有一个共同的原理来揭示这些自由碳原子是如何形成管状结构的. 例如根据气-液-固生长 (VLS)^[106,107] 模型, 碳原子首先溶解到液态催化剂粒子中, 当处于饱和状态时, 碳原子便在催化剂颗粒的表面上形成管状的核. 同样, 在气-固-固 (VSSS) 生长机理中^[108–110], 碳管是从金刚石纳米颗粒中生成的. 这种生长原理可简单地归结为碳原子在金刚石颗粒表面的扩散形成. 实际上, 这两种理论都含有一个共同因素: 即电子通过媒介调节使得碳原子之间形成适当的 sp^2 碳键从而促成碳纳米管的初始生长.

有关碳纳米管生长机理的理论研究包括了用 *ab initio* 分子动力学方法和用经验势分子动力学方法^[111–127] 等. 以经验势为基础的分子动力学由于缺乏准确的电子理论构架来处理断键成键的过程, 无法描述碳管生长过程中在量子力学级别上的动力学过程. 以 *ab initio* 为基础的分子动力学方法能够准确地描述生长晶格的过程, 但由于计算能力的局限性 (包括体系的尺寸及模拟时间), 所研究的样品体系过小, 从而无法提供较为全面的信息. 为了克服这些困难, 我们利用 SCED-LCAO 方法适于

大尺度复杂体系分子动力学研究的优势, 发展了以 SCED-LCAO 哈密顿为主的凝胶模型.

我们提出的 SCED-LACO 凝胶模型的基本思路是基于碳原子在这些催化剂颗粒中具有可溶解性. 因此, 碳原子基本会均匀地与催化剂原子混合. 以 VLS 模型为例, 由于金属催化颗粒的尺寸都在纳米数量级, 因此, 研究碳原子在金属催化颗粒的作用下结合成碳管的过程中, 很难期望用真实尺寸的金属催化体系来模拟量子力学基础的分子动力学过程. 我们采用一个球形凝胶模型来代替金属催化颗粒, 而碳原子最初是无序地分布在这个凝胶中, 以此方法可极大地简化模拟运算量. 碳原子之间的相互作用以及碳原子与凝胶介质的相互作用将在 SCED-LCAO 凝胶模型的框架下描述, 即碳原子之间的碰撞可从 SCED-LCAO 哈密顿具体地描述, 而金属颗粒的催化作用将由碳原子与凝胶之间的电荷转移来反映. 基于碳元素与金属元素的电负性关系, 平均效果是电子将从金属原子转移到碳原子. 碳管的初始结晶核化则可用 SCED-LCAO 为基础的分子动力学的热动力学过程模拟来具体研究. 因此, SCED-LACO 凝胶模型包括了在 VLS 模型中碳管结晶核化最基本的元素, 即碳原子之间碰撞的效应、催化物质与碳原子的相互作用、及催化物质反应.

SCED-LACO 凝胶模型的哈密顿矩阵元表示如下:

$$H_{i\alpha,j\beta} = H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}} + H_{i\alpha,j\beta}^{\text{jel}}, \quad (25)$$

$$H_{i\alpha,j\beta}^{\text{jel}} = -\delta_{i\alpha,j\beta}(N_i - Z_i)V_i^{\text{jel}}S_{i\alpha,j\beta}, \quad (26)$$

(26) 式中 V_i^{jel} 是球状凝胶势能, 其具体函数形式为

$$V_i^{\text{jel}} = \left(\frac{N_{\text{jel}} e^2}{8\pi\epsilon_0 R_{\text{sph}}} \right) \left(3 - \frac{R_i^2}{R_{\text{sph}}^2} \right),$$

R_{sph} 是球状凝胶的半径, R_i 是由凝胶球中心到第 i 个碳原子的距离, N_{jel} 是均匀分布在这个球形凝胶中总正电荷, 代表了转移到碳原子的总电荷数量, 从而保证凝胶球与碳原子形成的整个体系为电中性. 如果令 n_{av} 为通过优化得到的从球状凝胶转移到单个碳原子的平均电子数, 那么在 N 个碳原子上总的电荷转移为 $N_{\text{jel}} = n_{\text{av}}N$. 我们在球状凝胶内还引入了弹性球状边界条件, 这样当碳原子碰撞到弹性球状边界时, 将会被弹性返回从而加速碳原子之间的碰撞 (具体详解请见文献 [50]).

为了探索 VLS 等凝胶模型是如何在促成碳原子形成碳纳米管的初始生长核中发生作用的, 我们研究了各种不同初始结构的碳团簇在凝胶模型中的分子动力学过程, 并与其真空状况下的结果进行比较 (见图 9(a)). 通过对比发现, 无论初始的碳团簇结构为具有金刚石结构的球形碳团簇 (如图 9(a) 中的 C_{123}), 或为 bucky-diamond 结构的碳团簇 (如图 9(a) 中的 C_{147}), 还是无序分布的碳团簇 (如图 9(a) 中的 C_{154}), 当在真空状况下加温到 1300 K 以上时, 这些体系均形成碳致密星系 (compact cluster) 结构. 但只要在凝胶作用下, 这些体系均形成管状锥形结构. 很明显, 金属催化凝胶在促使碳原子之间形成适当的 sp^2 碳键从而促成碳纳米管的初始生长方面起着关键性作用.

通过对电荷分布的分析, 可以发现过剩的电荷主要集中分布在管状开口处的碳原子上 (图 9(a) 中红色标记), 而这些管状开口处为碳管的进一步生长提供了有利的环境. 为了深入了解碳管生长机理, 我们又研究了由 216 个碳原子组成的无序体系 (图 9(b) 中左一). 这些无序分布的碳原子在凝胶中如同那些溶解在催化颗粒中的碳原子. 研究发现, 体系升温至 2000 K 时, 这些无序碳原子通过与凝胶相互作用及碳原子之间的碰撞形成了管状锥形结构 (图 9(b) 中左二). 当在开口处添加新的碳原子时 (图 9(b) 中右二), 这些新加的碳原子在高温下聚集形成新的类似管状结构, 使其原有碳管状结构增长 (图 9(b) 中右一). 这一热力学动态模拟与实验生长碳纳米管的过程极为符合, 证实了我们发现的碳管生长机理. 同时模拟结果进一步证实了凝胶模型具有确切描述碳管初始晶格生长过程的能力 (详细讨论请见文献 [50]).

从研究结果中得出的结论是, 碳纳米管初始晶核形成的主要原因是由电荷通过凝胶与碳原子之间碰撞, 及碳原子与碳原子之间碰撞和相互作用而转移引起的, 而凝胶起到了一个传媒作用. 在这个模型中, 我们通过优化模拟电荷转移, 准确地描述了催化作用及碳原子与凝胶之间的碰撞对催化作用的影响. 尽管我们是以 VLS 为模型, 通过热力学动态模拟得到以上结论, 但无论是以金属为催化剂还是以贵金属作为催化剂在 SCED-LACO 凝胶模型中都是一致的, 因此所得到的结论可以清晰地证明在碳管初始结晶形成过程中, 电子的调节充当了基本的角色.

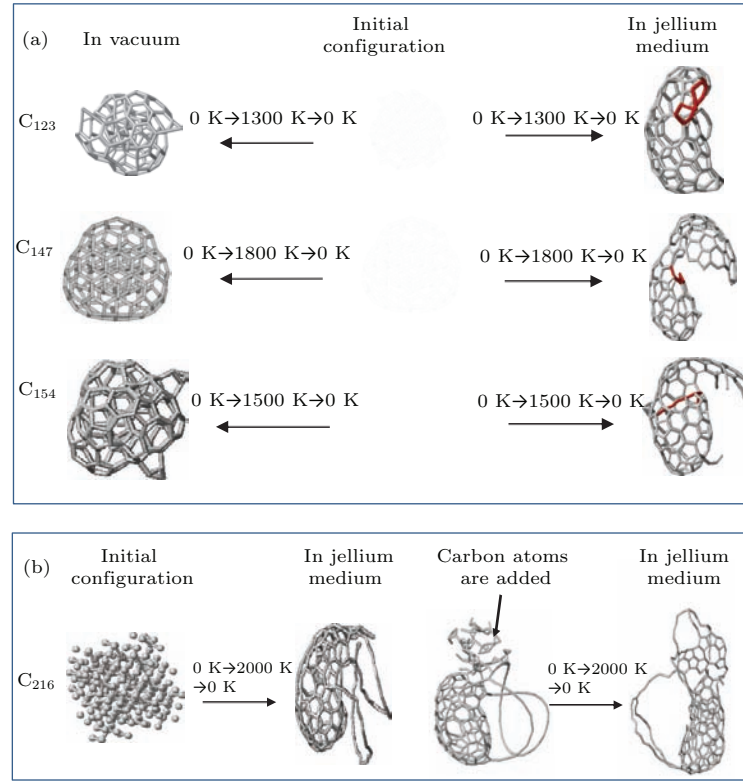


图9 (a) 三种不同初始结构的碳团簇(中间)(包括从金刚石中取出的球形 C₁₂₃ 碳团簇(上), bucky-diamond 结构的 C₁₄₇ 碳团簇(中), 和无序分布的 C₁₅₄ 碳团簇(下))经历了在两种不同媒介中的热力学过程: 1) 在真空状况下(左边)和 2) 在凝胶中(右边), 红色标记为分布在管状开口处的具有过剩电荷的碳原子; (b) 216 个碳原子组成的无序体系(左一)在升温至 2000 K 时形成管状锥形结构(左二); 当在开口处加入新的碳原子时(右二), 这些新加的碳原子在高温下聚集形成新的类似管状结构, 使其原有碳管状结构增长(右一)

Fig. 9. (a) Three carbon clusters with their initial configurations (middle) (C₁₂₃: cut spherically from the bulk, C₁₄₇: bucky-diamond structure, and C₁₅₄: random configuration) are undergoing the annealing process in two different media: vacuum (left) and jellium (right), respectively; the open ends of these structures are marked in red; (b) a random configuration of C₂₁₆ (most left) is annealed to 2000 K and cooled down slowly to 0 K in jellium medium (second left); randomly 68 carbon atoms are added in the open-end of the tubular like structure of C₂₁₆ (second right) and then the combined system is annealed to 2000 K and cooled down slowly to 0 K in jellium medium (most right).

3.3 碳化硅纳米结构特征的研究

3.3.1 多元体系的 SCED-LCAO 哈密顿

当体系包涵多种元素时, 描述 SCED-LCAO 哈密顿的参数函数不仅包括同元素之间的参数函数, 还包括不同元素之间的参数函数. 在处理 SCED-LCAO 哈密顿中不同元素之间的参数函数时, 我们引入了一个权重参数因子 δ_{ij} . 当在 i 位置的原子与在 j 位置的原子属于同类元素时, $\delta_{ij} = 1/2$, 而当在 i 位置的原子与在 j 位置的原子属于不同类元素时, δ_{ij} 将由优化参数程序确定. 多元元素的 SCED-LCAO 哈密顿及交叠积分矩阵元的参数函数具体形式如下, 对于标度函数 $K(R_{ij})$ ((17) 式) 我们采用了参数权重方法:

$$\alpha_K = \delta_{ij}\alpha_{i,K} + (1 - \delta_{ij})\alpha_{j,K}, \quad (27)$$

其中 $\alpha_{i,K}$ 及 $\alpha_{j,K}$ 分别为第 i 位置和第 j 位置的原子上相应元素的标度函数的指数参数. 对于交叠积分矩阵元 $S_{ij\tau}$ ((18) 式), 考虑到不同元素化学势及其电负性特征, 可以将相应的参数表达为

$$A_\tau = \frac{\delta_{ij}|\varepsilon_{i\alpha}|A_{i,\tau} + (1 - \delta_{ij})|\varepsilon_{j\beta}|A_{j,\tau}}{\delta_{ij}|\varepsilon_{i\alpha}| + (1 - \delta_{ij})|\varepsilon_{j\beta}|}, \quad (28)$$

$$B_\tau = \frac{\delta_{ij}|\varepsilon_{i\alpha}|B_{i,\tau} + (1 - \delta_{ij})|\varepsilon_{j\beta}|B_{j,\tau}}{\delta_{ij}|\varepsilon_{i\alpha}| + (1 - \delta_{ij})|\varepsilon_{j\beta}|}, \quad (29)$$

$$\alpha_\tau = \frac{\delta_{ij}|\varepsilon_{i\alpha}|\alpha_{i,\tau} + (1 - \delta_{ij})|\varepsilon_{j\beta}|\alpha_{j,\tau}}{\delta_{ij}|\varepsilon_{i\alpha}| + (1 - \delta_{ij})|\varepsilon_{j\beta}|}, \quad (30)$$

$$d_\tau = \frac{\delta_{ij}|\varepsilon_{i\alpha}|d_{i,\tau} + (1 - \delta_{ij})|\varepsilon_{j\beta}|d_{j,\tau}}{\delta_{ij}|\varepsilon_{i\alpha}| + (1 - \delta_{ij})|\varepsilon_{j\beta}|}, \quad (31)$$

其中 $A_{i,\tau}$, $B_{i,\tau}$, $\alpha_{i,\tau}$, $d_{i,K}$ 及 $A_{j,\tau}$, $B_{j,\tau}$, $\alpha_{j,\tau}$, $d_{j,K}$ 分别为第 i 位置和第 j 位置的原子上相应元素的 $S_{ij\tau}$ 函数的参数; $\varepsilon_{i\alpha}$ 及 $\varepsilon_{j\beta}$ 则是相应的原子轨道能, 当 $\tau = ss\sigma$ 时 $\varepsilon_{i\alpha} = \varepsilon_{is}$, $\varepsilon_{j\beta} = \varepsilon_{js}$; 当 $\tau = sp\sigma$ 时 $\varepsilon_{i\alpha} = \varepsilon_{is}$, $\varepsilon_{j\beta} = \varepsilon_{jp}$; 当 $\tau = pp\sigma$ 和 $pp\pi$ 时 $\varepsilon_{i\alpha} = \varepsilon_{ip}$, $\varepsilon_{j\beta} = \varepsilon_{jp}$. 在处理电子-电子及电子离子相互作用能时, 我们采用了参数函数的权重方法.

$$V_N(R_{ij}) = \delta_{ij} V_{i,N}(R_{ij}) + (1 - \delta_{ij}) V_{j,N}(R_{ij}), \quad (32)$$

$$V_Z(R_{ij}) = \delta_{ij} V_{i,Z}(R_{ij}) + (1 - \delta_{ij}) V_{j,Z}(R_{ij}), \quad (33)$$

同样, $V_{i,N}$, $V_{i,Z}$, $V_{j,N}$, $V_{j,Z}$ 分别为第 i 位置和第 j 位置的原子上相应的 V_N 及 V_Z ((19)–(21) 式) 函数.

对于碳和硅元素的综合体系, 优化结果证明 $\delta_{ij} = 0.5$ 是一个很合理的选择. 主要是因为碳与硅都是四价元素, 它们具有类似的价电子结构. 我们应用多元素体系的 SCED-LCAO 哈密顿系统地研究了碳化硅纳米结构的各种体系, 发现了具有 sp^3 成键特性的碳化硅纳米线 (已在 2.3 节中介绍), 具有 sp^2 成键特性的碳化硅层状结构, 具有 sp^2 与 sp^3 共存的碳化硅 bucky-diamond 结构团簇及 Si_nC_m 笼状结构的动态愈合能力.

3.3.2 sp^2 成键特性的碳化硅层状结构

因为碳化硅的各种晶体都具有 sp^3 成键特性, 人们曾普遍认为 Si—C 键会同 Si—Si 键一样只有 sp^3 键. 那么当碳化硅形成层状结构时, 是否会像硅层状结构一样保持 sp^3 成键特性的翘曲形状, 还是会像石墨烯一样具有 sp^2 特征的平面形状呢? 如果是后者, 将揭示出碳化硅体系可能会像碳元素一样具有多种成键特性从而会形成多样同素异形体. 为了弄清楚这个有意义的问题, 我们研究了具有蜂窝形状的二维碳化硅结构, 从具有 sp^3 成键特征的初始翘曲形状结构出发, 对其进行结构弛豫及优化, 结果如图 10 所示. 发现无论初始的翘曲形状有多大, 最终的稳定结构均是平面结构. 通过分析成键特征 (包括 σ 键和 π 键在结构中所占比例), 比较碳化硅晶体的 (3C) 结构及层状的翘曲形状结构化学成键情况, 发现在稳定的平面结构中, 碳化硅层状结构的确形成 sp^2 键, 其单个键能比在翘曲形状的层状中的 sp^3 键能强约 2.35 eV, 因此证明了碳化

硅的层状结构具有 sp^2 键特征 (详细讨论可参考文献 [128]).

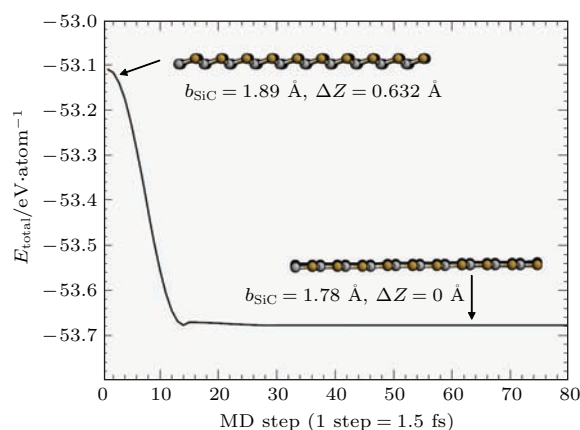


图 10 碳化硅蜂窝形状的二维结构的动态弛豫结果 左上边插图具有 sp^3 成键特征的初始翘曲形状结构的侧视图 (键长为 1.89 Å, buckling 为 0.632 Å), 右下边插图则为最终的稳定平面结构的侧视图 (键长为 1.78 Å, buckling 为 0.0 Å)

Fig. 10. Relaxation of two-dimensional SiC graphitic-like structures. The side view of the initial buckled structure (bondlength 1.89 Å and buckling 0.632 Å) is shown in the up-left and the stabilized flat structure (bondlength 1.78 Å and buckling 0.0 Å) is shown in the down-right.

3.3.3 sp^2 与 sp^3 共存的 bucky-diamond 结构的 Si_nC_m 团簇

由于发现了碳化硅也具有 sp^2 成键特征, 预示了碳化硅体系存在像碳元素一样具有 sp^2 和 sp^3 共存的稳定 bucky-diamond 团簇结构的可能性. 为了验证这一可能性, 我们对碳化硅团簇进行了系统研究, 特别研究了硅与碳的化学组成在形成稳定的 bucky-diamond 结构 Si_nC_m 团簇中所起的作用, 以及在化学成键性质、键长、Si—Si、Si—C 和 C—C 键强度方面所起的作用.

通过研究金刚石结构的球形 C_{147} 团簇形成 bucky-diamond 结构的过程, 我们发现金刚石结构球形 C_{147} 团簇的多面体表面有四个 (111) 面并构成四面体对称性, 在相邻的 (111) 面交接处的碳原子都存在空位键. 在弛豫过程中, 这些相邻 (111) 面的交接处的碳原子形成 C—C 键使这些 (111) 表面的交接处形成五、六环拼接最终形成 sp^2 键形式的富勒烯笼状结构, 而内部碳原子则仍保持 sp^3 键的金刚石结构. 因此, 形成 bucky-diamond 结构 Si_nC_m 团簇的可能途径之一就是从金刚石结构的 SiC 晶体中切出一个圆球形的 Si_nC_m (例如 $n + m = 147$)

团簇并对其进行动态弛豫. 与碳团簇不同的就是 Si_nC_m 团簇除结构因素外还有化学组成因素, 而化学组成因素在形成 SiC 键中将起到关键的作用, 因为碳元素与碳元素及碳元素与硅元素之间可形成 sp^2 键, 但硅元素与硅元素之间主要形成 sp^3 键. 为此我们研究了具有金刚石结构的不同化学组成的球形 Si_nC_m 团簇, 其中包括 1) $n = 112$, $m = 35$; 2) $n = 79$, $m = 68$; 3) $n = 73$, $m = 74$; 4) $n = 68$, $m = 79$; 5) $n = 35$, $m = 112$. 同时还考虑了在给定化学组成下碳和硅原子不同分布的 Si_nC_m 球形结构, 包括硅核碳壳 ($\text{Si}_n\text{-core}/\text{C}_m\text{-shell}$), 碳核硅壳 ($\text{C}_m\text{-core}/\text{Si}_n\text{-shell}$), 硅与碳分离 (segregated)) 及保持 3C-SiC 晶体结构的碳硅交替分布 (详见图 11). 当对所有各种化学组成及结构

分布的球形 Si_nC_m 团簇进行结构的动态弛豫后, 我们发现了从 3C-SiC 晶体中取出的两种球形 $\text{Si}_{79}\text{C}_{68}$ 和 $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$ 团簇在动态弛豫后形成了具有金刚石结构的内核及富勒烯结构外壳的 bucky-diamond 结构, 其结合能在相同化学组成的动态弛豫结果中是最低的, 因而其结构最稳定. 这一结果同时也证实了在碳化硅体系中也具有 sp^2 和 sp^3 共存结构的可能性. 另外, 通过对这两种球形团簇 (即 $\text{Si}_{79}\text{C}_{68}$ 和 $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$) 进行 DFT(VASP) [16–18] 弛豫运算同样得到了 bucky-diamond 结构. 由 Gaussian 03 HF (STO-3G 轨道基函数) [56] 计算的振动频率结果也进一步证明了其结构的稳定性 (详细结果请参考文献 [53]). 这些第一原理的运算进一步支持了由 SCED-LCAO 方法得到的结果.

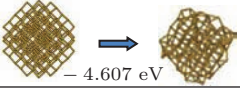
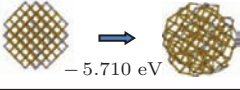
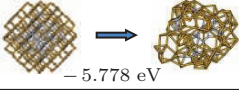
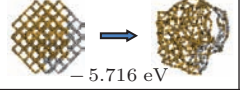
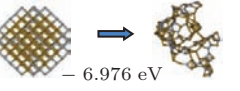
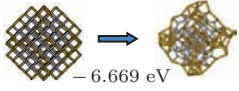
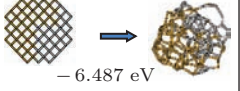
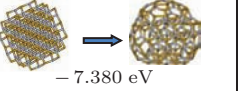
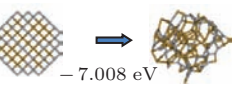
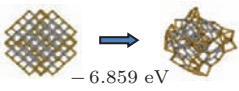
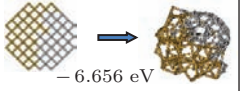
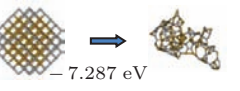
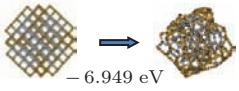
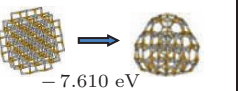
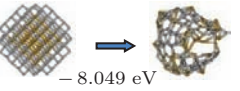
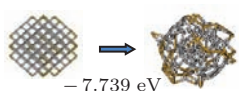
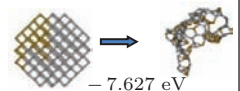
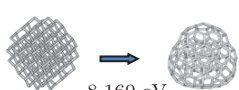
Si_nC_m ($n+m = 1147$)	$\text{Si}_n\text{-core}/\text{C}_m\text{-shell}$	$\text{C}_m\text{-core}/\text{Si}_n\text{-shell}$	Segregated Si_nC_m structure	Si_nC_m from 3C-SiC bulk
$n = 147$				
$n = 112$ $m = 35$				
$n = 79$ $m = 68$				
$n = 73$ $m = 74$				
$n = 68$ $m = 79$				
$n = 35$ $m = 112$				
$m = 147$				

图 11 各种化学组成 (第一列) 及分布 (包括硅核碳壳 ($\text{Si}_n\text{-core}/\text{C}_m\text{-shell}$), 碳核硅壳 ($\text{C}_m\text{-core}/\text{Si}_n\text{-shell}$), 硅与碳分离 (segregated)) 及从 3C-SiC 中球形切割) 的具有金刚石结构的 Si_nC_m 球形团簇的结构动态弛豫; 每一格内的左边结构为初始结构而右边为弛豫后的稳定结构, 并给出了相应的结合能; 黄色, 灰色, 及黄灰混和色分别代表 Si—Si, C—C 和 Si—C 键 (参考文献 [53] 图 2; 引用 doi: 10.1088/0957-4484/23/23/235705)

Fig. 11. Each panel shows initial and relaxed structures of Si_nC_m ($n + m = 147$) for different compositions (as indicated on the first column) and initial configurations (as indicated on the topmost row). Initial configurations considered include: tetrahedral networking of Si and C atom arrangements with n Si-atoms in the core and m C-atoms on the outer shells; m C-atoms in the core and n Si-atoms on the outer shells; Si and C atoms completely segregated; and finally the cluster cut from 3C-SiC bulk. The cohesive energies (eV/atom) corresponding to each of the relaxed structures are also given. Yellow, gray, and mixed yellow-gray lines represent the Si—Si, C—C, and Si—C bonds, respectively (see Fig.2 in Ref. [53]; doi: 10.1088/0957-4484/23/23/235705 (© IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved)).

有关 bucky-diamond 结构 Si_nC_m 团簇的形成机理可以从以碳原子为中心的 $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$ 团簇的初始结构为例来说明. 从 3C-SiC 晶体中以碳原子为中心取出的球形 $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$ 团簇结构, 总共包含了 11 个完整的壳层. 第一层为该球形结构中心的碳原子, 第二层由该碳原子最近邻的 4 个硅原子组成, 第三层由该碳原子次近邻的 12 个碳原子组成, 如此硅、碳交替共 11 层 (每层的原子数分别为 1, 4, 12, 12, 6, 12, 24, 16, 12, 24, 24). 其中最内部的 35 个原子组成 $\text{Si}_{16}\text{C}_{19}$ 核, 而剩余 6 个层壳的 112 个原子形成外围壳层. 这 112 个原子分布在 4 个构成四面体的 (111) 面上, 尤其是最外层的 24 个未成键的碳原子, 均处于相邻 (111) 面的交界处. 因为它们具有悬键 (dangling bond), 很不稳定, 因此在弛豫过程中, 它们相互接近并形成很强的 C—C sp^2 键, 从而消除了悬键. 与此同时, 在形成 C—C 键的过程中, 与其相邻的内层硅原子被拉到表面形成 Si—C 键, 而将这些 Si—C 键又将次内层的碳原子拉向外部, 这一系列反应的结果导致了具有 sp^2 键的富勒烯笼状结构表面的形成. 其中 24 个碳原子形成由 C—C 及 Si—C 组成的 12 个五环, 而 (111) 表面的 Si—C 原子形成 46 个六环. 共有 52 个硅及 60 个碳原子参与了形成 $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$ 的 (112 原子) 富勒烯结构. 内部的 35 个原子的最外表面是六个碳原子, 与外层富勒烯结构上的原子之间的距离在 1.97—4.28 Å 之间, 显示出内核与外层富勒烯是通过非常弱的键来束缚的, 从而保持内核具有金刚石结构. 从整个 bucky-diamond 结构 $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$ 团簇形成过程中可以发现化学组成、电荷重组及环境影响起到十分关键的作用, 同时进一步证明 SCED-LCAO 哈密顿确实具有描述复杂体系的功能.

为了研究 bucky-diamond 结构 $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$ 团簇中外壳富勒烯结构的稳定性, 我们将该团簇内核 $\text{Si}_{16}\text{C}_{19}$ 取出, 并对外壳层进行了进一步弛豫, 得到了一个十分稳定的 $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$ 富勒烯笼状结构 (见图 12). 这一结果揭示了 Si_nC_m 团簇的另一种形态, 即 Si_nC_m 富勒烯或壳状结构. 我们同时采取了另一方式寻找 $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$ 富勒烯结构, 即直接从 3C-SiC 晶体中取出球形 $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$ 团簇, 然后将 $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$ 球形团簇中的 $\text{Si}_{16}\text{C}_{19}$ 内核取出, 再对剩余的 $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$ 多壳层结构进行弛豫, 最终得到了同样的 $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$ 富勒烯结构. 这一过程不仅证实了碳化硅富勒烯笼状结构存在的可能性, 同时提供了生成碳化硅笼状结

构的可能途径.

以往对 Si_nC_m 壳状结构的研究基本是从硅掺杂到碳的富勒烯中, 或将碳掺杂到硅壳形结构中, 或从类比 ZnAl 壳状构架角度出发构成碳硅交替的壳形构中得到 [129–135]. 但这类 Si_nC_m 壳状结构在实验生长中是很难得到控制的. 我们希望能寻找到一个更可行的生长 Si_nC_m 壳状结构的途径, 从 $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$ 中获得的 $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$ 壳层结构过程给了我们一个很好的启示, 那就是从碳化硅晶体出发生长 Si_nC_m 壳状结构的机理.

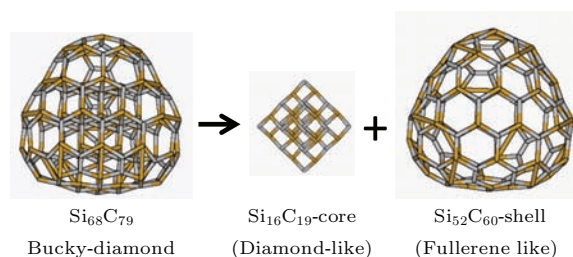


图 12 Bucky-diamond 结构 $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$ 团簇 (左图) 包含一个具有金刚石结构的 $\text{Si}_{16}\text{C}_{19}$ 内核 (中间) 和一个具有富勒烯结构的 $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$ 的外壳 (右图)

Fig. 12. The $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$ bucky-diamond cluster (left) consists of a $\text{Si}_{16}\text{C}_{19}$ diamond-like core (middle) and a $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$ fullerene-like shell (right).

3.3.4 Si_nC_m 壳层结构的自组装 (self-assembly) 机理

根据上小节, 从球形 $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$ 团簇中取出内核 $\text{Si}_{16}\text{C}_{19}$ 从而得到的 $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$ 壳层结构的结果出发, 我们系统地研究了从碳化硅晶体出发形成 Si_nC_m 壳状结构的机理. 从碳化硅晶体中 (比如 3C 结构) 取出一系列球形结构, 这些球形结构可以分为两类, 一类是以碳原子为中心的球形结构, 称之为 C_{j-k} 壳层团簇, 另一类是以硅原子为中心的球形结构, 称之为 Si_{j-k} 壳层团簇, 其中 j 是球形团簇的总原子数, 而 k 是在该球形团簇中取出的原子数为 k 的内核. 比如 C_{147-35} 是从以碳原子为中心生成的 $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$ 球形团簇中取出 $\text{Si}_{16}\text{C}_{19}$ 内核后得到的 $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$ 多壳层状结构. 而 Si_{275-87} 是从以硅原子为中心生成的 $\text{Si}_{135}\text{C}_{140}$ 球形团簇中取出 $\text{Si}_{43}\text{C}_{44}$ 内核后得到的 $\text{Si}_{92}\text{C}_{96}$ 多壳层状结构. 我们共构造了 72 个 Si_nC_m 初始壳型结构, 其团簇尺寸从直径为 5 Å 到 20 Å, 总原子数从 16 到 258, 概括了从小型到中型 (intermediate) 尺度的 Si_nC_m 壳层团簇.

当对这些初始的多壳层结构团簇进行加温 (至 2000 K) → 热平衡 → 降温 (至 0 K) 的热力学动态

研究后发现有些团簇自动形成了稳定的 Si_nC_m 壳状结构. 例如由 C_{29-1} 生成的 $\text{Si}_{16}\text{C}_{12}$ 壳状结构, 由 C_{147-35} 生成的 $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$ 壳状结构, 由 C_{275-87} 生成的 $\text{Si}_{96}\text{C}_{92}$ 壳状结构, 由 Si_{29-1} 生成的 $\text{Si}_{12}\text{C}_{16}$ 壳状结构, 由 Si_{147-35} 生成的 $\text{Si}_{60}\text{C}_{52}$ 壳状结构, 和由 Si_{275-87} 生成的 $\text{Si}_{92}\text{C}_{96}$ 壳状结构等 (详见文献[52]表1和表2). 有些团簇则是在加温过程中通过自动分离部分表面原子后形成的. 如由 C_{35-1} 生成的 $\text{Si}_{16}\text{C}_{12}$ 壳状结构 (6个碳原子分离), 由 C_{159-35} 生成的 $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$ 壳状结构 (12个硅原子分离), 由 C_{281-87} 生成的 $\text{Si}_{96}\text{C}_{92}$ 壳状结构 (6个碳原子分离), 由 Si_{35-1} 生成的 $\text{Si}_{12}\text{C}_{16}$ 壳状结构 (6个硅原子分离), 由 Si_{159-35} 生成的 $\text{Si}_{60}\text{C}_{52}$ 壳状结构 (12

个碳原子分离), 及由 Si_{281-87} 生成的 $\text{Si}_{92}\text{C}_{96}$ 壳状结构 (6个硅原子分离). 还有些团簇是在加温降温过程中取出内外分离的原子后形成的稳定壳状结构, 如由 $\text{Si}_{357-123}$ 生成的 $\text{Si}_{108}\text{C}_{100}$ 壳状结构 (14个硅原子及12个碳原子分离), 由 $\text{C}_{381-147}$ 生成的 $\text{Si}_{108}\text{C}_{116}$ 壳状结构 (4个硅原子及6个碳原子分离).

更有趣的是我们发现了 Si_nC_m 壳状结构的自动愈合功能. 如从 C_{167-35} 生成的 $\text{Si}_{64}\text{C}_{68}$ 壳状结构 (详见图13), 当升温至300 K时外表面的碳原子替换内表面的硅原子使之成为分离状态 (见图13(b)所示的 $\text{Si}_{64}\text{C}_{68}$ 壳层结构的动态过程), 当将其表面突出的 sp^3 键的16个硅原子及4个碳原子分离出

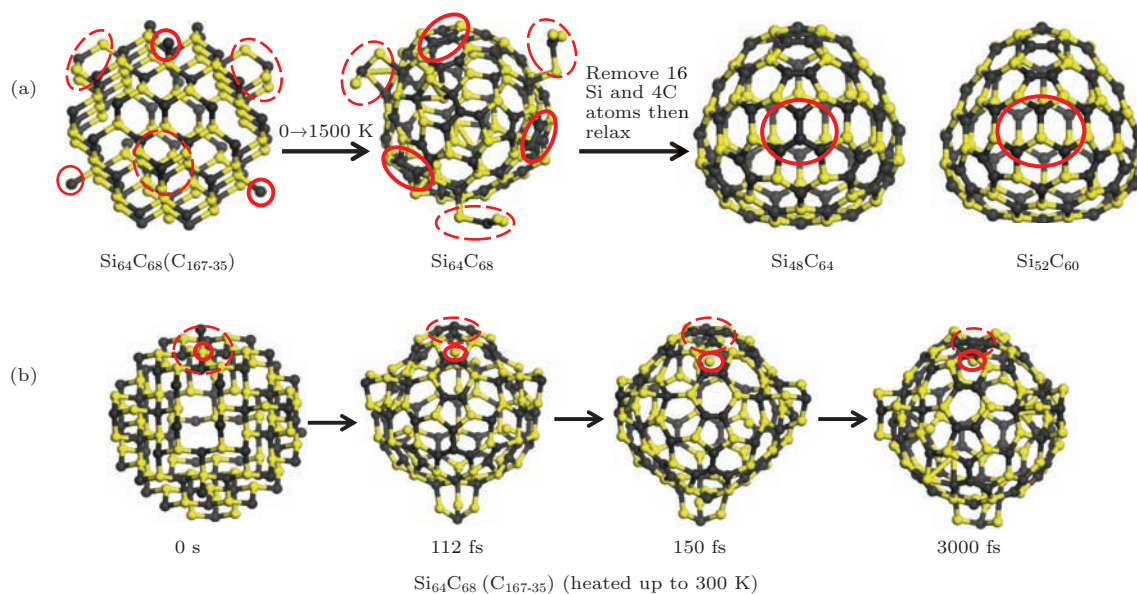


图13 $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$ 壳层结构的自组装形成机理 (a) 左一, 从 C_{167-35} 生成的 $\text{Si}_{64}\text{C}_{68}$ 多壳层结构; 左二, 当升温至1500 K时, 其表面分离出突出的 sp^3 键的16个硅原子及4个碳原子; 右二, 当去除这16个硅原子及4个碳原子后, 剩余的原子自动愈合上分离处的缺口, 最终形成的稳定的 $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$ 富勒烯壳状结构; 右一, $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$ 富勒烯壳状结构; (b) $\text{Si}_{64}\text{C}_{68}$ 壳层结构的动态过程: 当升温到300 K时, 外表面的未成键的4个碳原子 (如(a)中左一图中红色圈内的黑色小球) 在经过3000 fs后替换内表面的硅原子使之成为分离状态 (例如红色圈黄色小球) (参考文献[52]图10)

Fig. 13. (a) "Mending" process in the self-assembly of the $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$ cage structure. The most left: the initial configuration $\text{Si}_{64}\text{C}_{68}$ generated from C_{167-35} with four tetrahedral units (e.g., indicated by the red dashed circles) and four outmost C atoms (e.g., indicated by the red circles) on the two more outer shells. The second left: the $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$ cage structure was then heated up to 1500 K and self-assembly formed a cage structure with 4 outermost C atom bonded with their next nearest neighbor C atoms in a flattened configuration (e.g., indicated by red circles), 4 Si atoms left behind at the interior, and 12 Si atoms and 4 C anchoring atoms on the outer surface (e.g. indicated by red dashed circles). The second right: after removing these 16 Si and 4 C anchoring atoms, the network eventually leads to a very stable $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$ cage structure (the red circle denotes a 4-atoms fragment anchored by the C atom with 3 nearest neighbor C atoms). The most right: $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$ cage structure obtained from the initial configurations with the C_{147-35} type of truncation from bulk 3C-SiC (the red circle denotes a 4-atoms fragment anchored by the Si atom with 3 nearest neighbor C atoms). (b) The snapshots of the heating process of $\text{Si}_{64}\text{C}_{68}$ cage structure at ~ 300 K, showing how a outmost C atom starts to bond its three next nearest neighbor C atoms (indicated by the red dashed circle) and how the four C atoms break off their bonding to the Si atom (indicated by the red circle) left behind after 3000 fs (see Fig. 10 in Ref. [52]).

后, 剩余的原子自动缝补上分离处的缺口, 最终形成稳定的 $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$ 富勒烯壳状结构(见图13(a)所示的 $\text{Si}_{64}\text{C}_{68}$ 壳层结构的动态模拟过程). 与 $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$ 的富勒烯壳状结构相比(图13(a)最右边的壳状结构), 研究发现, 在 $\text{Si}_{64}\text{C}_{68}$ 壳层结构中由于有4个碳原子替换了4个硅原子, 除了在五环上有C—C键外, 在六环上也出现了C—C键(见图13(a)右边第二的壳状结构并由红色圈标记).

另一个例子是我们观察到了从 C_{167-47} 中所生

成 $\text{Si}_{52}\text{C}_{68}$ 多壳层状结构(图14左一)经过自动愈合形成 $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$ 笼状结构(图14右一)的机理. 当摘除了在经过高温下分离出的5个硅及5个碳原子后(图14左二红色圈内所示), 体系形成了具有一个8环的 $\text{Si}_{47}\text{C}_{63}$ 壳状结构(图14右二红色虚线圈内所示). 研究发现当在8环附近加入一个硅和一个碳原子时, 该体系在弛豫过程中自动愈合形成了只有5, 6环的稳定的 $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$ 笼状结构(图14右一红色虚线圈内所示).

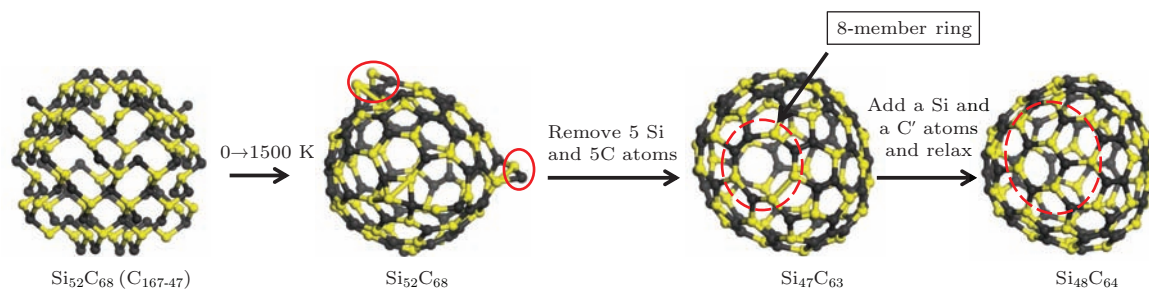


图14 $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$ 壳层结构的自动愈合机理 左一, C_{167-47} 中所生成 $\text{Si}_{52}\text{C}_{68}$ 多壳层状结构; 左二, $\text{Si}_{52}\text{C}_{68}$ 在经过1500 K高温下分离出的5个硅及5个碳原子(如红色圈内所示); 右二, 摘除分离出的5个硅及5个碳原子后体系形成了具有一个8环的 $\text{Si}_{47}\text{C}_{63}$ 壳状结构(如红色虚线圈内所示); 右一, 在8环附近加入一个硅和一个碳原子后, 体系自动愈合形成了只有5, 6环的稳定的 $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$ 笼状结构(如红色虚线圈内所示)(参见文献[52]) 图11

Fig. 14. “Mending” process in the self-assembly of the $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$ cage structure; (a) the initial configuration $\text{Si}_{52}\text{C}_{68}$ generated from C_{167-47} ; (b) a self-assembly cage-like structure of $\text{Si}_{52}\text{C}_{68}$ formed at 1500 K with ten 3-member triangular rings (e.g., indicated by the red circles), 5 anchored by Si atoms and 5 anchored by C atoms; (c) after removing the 5 Si and 5 C anchoring atoms, the network eventually leads to a very stable $\text{Si}_{47}\text{C}_{63}$ cage structure composed mainly of pentagons and hexagons with the exception of one single 8-member ring (indicated by the red dashed circle); (d) by adding a Si atom and a C atom in the vicinities of the 8-member ring, the 8-member ring was mended and a stable $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$ cage structure with only pentagons and hexagons was self-assembly formed (see Fig. 11 in Ref. [52]).

以上的结果证明Si—C具有 sp^2 成键属性, 并且较强的Si—C键能可以驱动硅、碳原子在具有一定的动能下自动愈合形成稳定的 sp^2 键, 从而构成笼状团簇(详细的结构及讨论已发表在文献[52]中). 以上对有关SiC二维结构, Si_nC_m buckey-diamond结构团簇及自组装形成的 Si_nC_m 笼状结构的研究结果进一步展示了SCED-LCAO方法的可靠性及可预测性. 其高效率特征也可从我们对 Si_nC_m 壳层结构进行大量的热力学动力模拟计算中再次得以证明.

4 SCED-LCAO哈密顿的进一步发展

4.1 对具有复杂成键特性的体系处理

正如前面所述, SCED-LCAO哈密顿不仅可描述电荷转移的自洽特性, 而且可描述由多中心相互作用引起的复杂环境因素的影响, 从而相比普通的

半经验理论可以更加准确、可靠地描述大尺度复杂体系的动力学过程, 并具有很好的预测性. 在具有较强的共价键体系内, 例如以碳、硅、锗元素构成的体系中都得到了很好的应用. 为了将SCED-LCAO哈密顿应用到更广泛的具有非共价键或复杂成键特性的体系, 我们进一步发展了SCED-LCAO哈密顿, 下面简单介绍其基本理论.

正如前面所述, SCED-LCAO哈密顿是建立在有限的原子轨道线性组合的框架下的, 这种组合包括原子轨道的占据态和非占据态. 在孤立原子时, 非占据态的组合系数为零, 而当原子聚集时, 由于原子之间的相互作用, 将会引起电子激发, 占据到激发轨道. 因此, 如果选取的有限轨道基函数线性组合较小(比如一个s及三个p基态轨道), 就会降低描述由于邻近原子的存在而引起电子跃迁到激发轨道现象的准确性, 这种现象在具有复杂成键特性的非局域性体系中尤为明显. 然而, 如果

扩大基函数的数目, 由于大量新参数函数的引入将会造成计算量的大幅增加. 为解决由有限基函数造成的局限性, 从而扩展 SCED-LCAO 哈密顿应用范围, 我们在保持其原有基函数的数目下, 对原有 SCED-LCAO 哈密顿矩阵元采取了进一步扩展, 即加入对激发轨道占据的可能性. 在轨道能级中不仅考虑相应轨道的基态, 而且考虑由相应轨道的激发态引起的共同效应. 为模拟由环境关联而引起的能量移动, 我们引入了一个新的参数函数 $W_{i\alpha}(R_{ij}) = W_{i\alpha}^0 e^{-\alpha_{i\alpha,W} R_{ij}}$ 使其与 $\varepsilon_{i\alpha}$ 共同描述电子轨道占据特征. 可以明显地看出 $W_{i\alpha}(R_{ij})$ 具有短程效应, 随 R_{ij} 增大将逐渐消失. 因此, 通过引入两个参数 ($W_{i\alpha}^0$ 和 $\alpha_{i\alpha,W}$) 可有效地描述由近邻原子相互作用而引起的对轨道能量的影响, 补充了由于有限轨道基函数引起的不足.

改进的 SCED-LCAO 哈密顿矩阵元形式如下:

$$H_{i\alpha,i\alpha}^{\text{SCED-LCAO}} = \varepsilon_{i\alpha} + \sum_{k \neq i} W_{i\alpha}(R_{ik}) + (N_i - Z_i)U_i + \sum_{k \neq i} (N_k V_N(R_{ik}) - Z_k V_Z(R_{ik})), \quad (34)$$

$$H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}} = \frac{1}{2} \left\{ \left(\varepsilon'_{i\alpha} + \sum_{k \neq i} W_{i\alpha}(R_{ik}) \right) K(R_{ij}) + (N_i - Z_i)U_i + \sum_{k \neq i} (N_k V_N(R_{ik}) - Z_k V(R_{ik})) \right\} S_{i\alpha,j\beta} + \frac{1}{2} \left\{ \left(\varepsilon'_{j\beta} + \sum_{k \neq j} W_{j\beta}(R_{jk}) \right) K(R_{ij}) + (N_j - Z_j)U_j + \sum_{k \neq j} (N_k V_N(R_{jk}) - Z_k V(R_{jk})) \right\} S_{i\alpha,j\beta}. \quad (35)$$

有关体系的总能量及原子受力的计算与 (23) 和 (24) 式相同. 为了验证这一方法的有效性和通用性, 我们采取了一个十分特殊的例子, 即具有 3 中心-2 电子成键特性的硼体系.

4.2 对复杂化学成键的硼体系描述

4.2.1 硼体系的 SCED-LCAO 哈密顿

众所周知, 硼元素是具有 3 个价电子的三价元素, 因其三个价电子可占据 4 个 s, p 价电子轨道, 其

化学成键可形成 2 中心的共价键, 也可形成 3 中心 2 电子的 3 中心键. 正由于其成键的多样性, 造成硼元素可有众多的构成形态: 包括链状、平面状、准平面、环状、二十面体、准笼状、管状以及由二十面体构成的各种三维晶体. 为了准确地描述硼元素体系, 我们采用了改进的 SCED-LCAO 哈密顿 ((34) 和 (35) 式) 并在优化硼元素的参数过程中加入了各种不同成键体系的化学结构特征量作为优化数据参考库, 其中不仅包括了从 B_2 — B_{12} 团簇的各种结构的结合能和几何结构参量 (见表 7 中列出的各种硼元素团簇), 也包含了二维 (α sheet, δ sheet) 和三维 (α boron) 硼晶体的能量相图 (见图 15). 通过优化, 我们得到了硼元素的 SCED-LCAO 哈密顿所有参数 (如表 8).

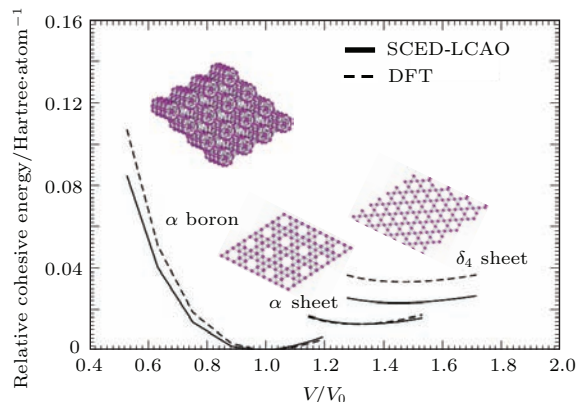


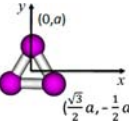
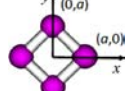
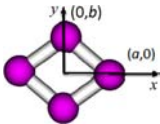
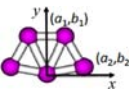
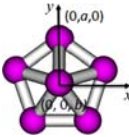
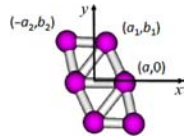
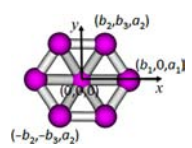
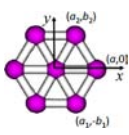
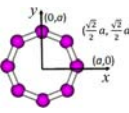
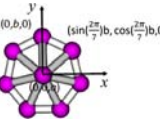
图 15 二维 (α sheet, δ sheet) 和三维 (α boron) 硼元素扩展体系的相对能量与相对原子体积 (V/V_0) 关系相图, 其中 V_0 为 α boron 晶体的稳定态原子体积, 而相对能量为体系单原子能量与 α boron 晶体在稳定态 V_0 的单原子能量之差 (参见文献 [54] 图 1), 实线为 SCED-LCAO 的结果, 虚线为 DFT-GGA [16–18] 的结果

Fig. 15. The relative cohesive energy per atom versus the ratio of the atomic volume (V/V_0) corresponding to different extended phases: (i) the bulk α boron, (ii) the α sheet, and (iii) the δ_4 sheet as calculated using the SCED-LCAO (solid curves) and the DFT-GGA (dashed curves) [16–18]. The relative energy per atom $E_{\text{total}} - E_{\alpha}^0$ is defined as the difference between the total energy per atom of any extended phase (E_{total}) with respect to that of the bulk α boron phase at its equilibrium volume V_0 . The optimized structures corresponding to the bulk α boron phase (left), the α sheet (middle), and the δ_4 sheet (right) are also shown (see Fig. 1 in Ref. [54]).

为了证明 SCED-LCAO 的鲁棒特性, 我们又对一些复杂体系进行了分子动力学模拟计算, 并与第一原理的计算结果进行充分比较 (详细见文献 [54]). 下面列举两个特例.

表7 硼元素团簇 ($N \leq 12$) 的各种结构的结合能和几何结构参量, 第二列为硼元素团簇的对称性 (Symmetry), 第三列为硼元素团簇的几何结构 (Structure) 及其几何参量, 第四列为由 SCED-LCAO 哈密顿计算的硼元素团簇的结合能及几何结构参量, 第五列为由 *ab initio* 计算的相应硼元素团簇的结合能及几何结构参量^[56] (参见文献^[54]表2)

Table 7. Comparisons of cluster properties (geometry and cohesive energies) of B_N ($N \leq 12$) calculated from the SCED-LCAO method (the 4th column) and the CCSD(T)/aug-cc-PVTZ method^[136] as implemented in the Gaussian package^[56] (the 5th column). Note that for each cluster coordinates of only in-equivalent atoms are given (see Table 2 in Ref. ^[54]).

B_N	Symmetry	Structure	SCED-LCAO values	<i>ab initio</i> values ^[56,136]
B_2	D_{ih}		$a = 0.882 \text{ \AA}$ $E = -1.082 \text{ eV}$	$a = 0.818 \text{ \AA}$ $E = -1.019 \text{ eV}$
B_3	D_{3h}		$a = 0.857 \text{ \AA}$ $E = -2.434 \text{ eV}$	$a = 0.890 \text{ \AA}$ $E = -2.747 \text{ eV}$
B_4	D_{4h}		$a = 1.039 \text{ \AA}$ $E = -2.968 \text{ eV}$	$a = 1.070 \text{ \AA}$ $E = -3.352 \text{ eV}$
B_4	D_{2h}		$a = 1.066 \text{ \AA}$ $b = 1.013 \text{ \AA}$ $E = -2.969 \text{ eV}$	$a = 1.193 \text{ \AA}$ $b = 0.939 \text{ \AA}$ $E = -3.361 \text{ eV}$
B_5	C_{2v}		$a_1 = 0.266 \text{ \AA}$ $a_2 = 1.578 \text{ \AA}$ $b_1 = 1.547 \text{ \AA}$ $b_2 = 0.762 \text{ \AA}$ $E = -3.098 \text{ eV}$	$a_1 = 0.302 \text{ \AA}$ $a_2 = 1.655 \text{ \AA}$ $b_1 = 1.549 \text{ \AA}$ $b_2 = 0.774 \text{ \AA}$ $E = -3.609 \text{ eV}$
B_6	C_{5v}		$a = 1.345 \text{ \AA}$ $b = 0.943 \text{ \AA}$ $E = -3.341 \text{ eV}$	$a = 1.365 \text{ \AA}$ $b = 0.932 \text{ \AA}$ $E = -3.741 \text{ eV}$
B_6	C_{2h}		$a = 0.853 \text{ \AA}$ $a_1 = 0.153 \text{ \AA}$ $a_2 = 1.237 \text{ \AA}$ $b_1 = 1.433 \text{ \AA}$ $b_2 = 1.491 \text{ \AA}$ $E = -3.273 \text{ eV}$	$a = 0.916 \text{ \AA}$ $a_1 = 0.220 \text{ \AA}$ $a_2 = 1.252 \text{ \AA}$ $b_1 = 1.452 \text{ \AA}$ $b_2 = 1.501 \text{ \AA}$ $E = -3.585 \text{ eV}$
B_7	C_{2v}		$a_1 = 0.498 \text{ \AA}$ $a_2 = 0.576 \text{ \AA}$ $b_1 = 1.607 \text{ \AA}$ $b_2 = 0.812 \text{ \AA}$ $b_3 = 1.340 \text{ \AA}$ $E = -3.560 \text{ eV}$	$a_1 = 0.494 \text{ \AA}$ $a_2 = 0.708 \text{ \AA}$ $b_1 = 1.654 \text{ \AA}$ $b_2 = 0.809 \text{ \AA}$ $b_3 = 1.300 \text{ \AA}$ $E = -3.463 \text{ eV}$
B_7	C_{2h}		$a = 1.626 \text{ \AA}$ $a_1 = 1.433 \text{ \AA}$ $a_2 = 1.385 \text{ \AA}$ $b_1 = 0.770 \text{ \AA}$ $b_2 = 0.852 \text{ \AA}$ $E = -3.537 \text{ eV}$	$a = 1.621 \text{ \AA}$ $a_1 = 1.427 \text{ \AA}$ $a_2 = 1.420 \text{ \AA}$ $b_1 = 0.781 \text{ \AA}$ $b_2 = 0.797 \text{ \AA}$ $E = -3.405 \text{ eV}$
B_8	D_{8h}		$a = 2.031 \text{ \AA}$ $E = -3.158 \text{ eV}$	$a = 2.012 \text{ \AA}$ $E = -3.043 \text{ eV}$
B_9	D_{7h}		$a = 0.786 \text{ \AA}$ $b = 1.686 \text{ \AA}$ $E = -3.781 \text{ eV}$	$a = 0.853 \text{ \AA}$ $b = 1.755 \text{ \AA}$ $E = -3.721 \text{ eV}$

(表 7 续)

B_N	Symmetry	Structure	SCED-LCAO values	<i>ab initio</i> values [56,136]
B_{12}	C_{3v}		$a_1 = 0.429 \text{ \AA}$	$a_1 = 0.430 \text{ \AA}$
			$a_2 = 0.552 \text{ \AA}$	$a_2 = 0.559 \text{ \AA}$
B_{12}	C_{3v}		$b_1 = 0.955 \text{ \AA}$	$b_1 = 0.968 \text{ \AA}$
			$b_2 = 1.979 \text{ \AA}$	$b_2 = 2.023 \text{ \AA}$
			$b_3 = 2.284 \text{ \AA}$	$b_3 = 2.290 \text{ \AA}$
			$b_4 = 0.773 \text{ \AA}$	$b_4 = 0.774 \text{ \AA}$
B_{12}	D_{6d}		$E = -3.985 \text{ eV}$	$E = -4.020 \text{ eV}$
			$E = -3.985 \text{ eV}$	$E = -4.020 \text{ eV}$
B_{12}	D_{6d}		$a = 0.726 \text{ \AA}$	$a = 0.731 \text{ \AA}$
			$b = 1.613 \text{ \AA}$	$b = 1.618 \text{ \AA}$
B_{12}	D_{6d}		$E = -3.890 \text{ eV}$	$E = -3.855 \text{ eV}$
			$E = -3.890 \text{ eV}$	$E = -3.855 \text{ eV}$

表 8 优化的硼元素的 SCED-LCAO 哈密顿参数 (Parameters)(参见文献 [54] 表 1).

Table 8. The optimized SCED-LCAO Hamiltonian parameters for boron (see Table 1 in Ref. [54]).

Paramters	Values	Parameters	Values
ε_s	-13.460 eV	d_N	-0.597 $\text{\AA}$
ε_p	-8.430 eV	$B_{ss\sigma}$	0.318 $\text{\AA}^{-1}$
ε'_s	-16.411 eV	$\alpha_{ss\sigma}$	1.477 $\text{\AA}^{-1}$
ε'_p	-14.529 eV	$d_{ss\sigma}$	0.520 $\text{\AA}$
W_s^0	-0.921 eV	$B_{sp\sigma}$	0.466 $\text{\AA}^{-1}$
W_p^0	0.183 eV	$\alpha_{sp\sigma}$	1.819 $\text{\AA}^{-1}$
$\alpha_{s,W}$	2.172 $\text{\AA}^{-1}$	$d_{sp\sigma}$	1.118 $\text{\AA}$
$\alpha_{p,W}$	1.225 $\text{\AA}^{-1}$	$B_{pp\sigma}$	-0.906 $\text{\AA}^{-1}$
α_K	0.173 $\text{\AA}^{-1}$	$\alpha_{pp\sigma}$	3.634 $\text{\AA}^{-1}$
U	18.586 eV	$d_{pp\sigma}$	1.529 $\text{\AA}$
B_Z	2.917 $\text{\AA}^{-1}$	$B_{pp\pi}$	-0.305 $\text{\AA}^{-1}$
A_N	-2.075 eV	$\alpha_{pp\pi}$	1.425 $\text{\AA}^{-1}$
B_N	-1.143 $\text{\AA}^{-1}$	$d_{pp\pi}$	0.326 $\text{\AA}$
α_N	2.502 $\text{\AA}^{-1}$	R_{cut}	7.0 $\text{\AA}$

4.2.2 B_{36} 二维平面结构 (boronene)

从有关硼的二维单原子层结构的理论研究中, 人们发现当硼原子形成 3 中心键的三角形 (δ_6 sheet) 构架时, 其平面结构并不稳定. 即使将部分硼原子从该结构中取出而形成 α sheet 时, 发现最稳定的结构是具有翘曲形状的准二维结构. 我们用 SCED-LCAO 方法对这两种二维结构进行了分子动力学研究, 得到了同样的结果 (见文献 [54] 图 4). 近来 Wang 研究小组 [137] 发现了 B_{36} 平面团

簇, 并预测了由 B_{36} 平面团簇组成的单原子二维平面 (boronene) 存在的可能性. 为了证实实验的设想, 我们对此结构进行了分子动力学模拟计算. 图 16 给出了 B_{36} sheet 动态弛豫过程, 从结果中确实发现了稳定的 B_{36} sheet 是平面结构而非翘曲结构, 从而在理论上支持了实验的预测, 也进一步验证了 SCED-LCAO 哈密顿的鲁棒特性.

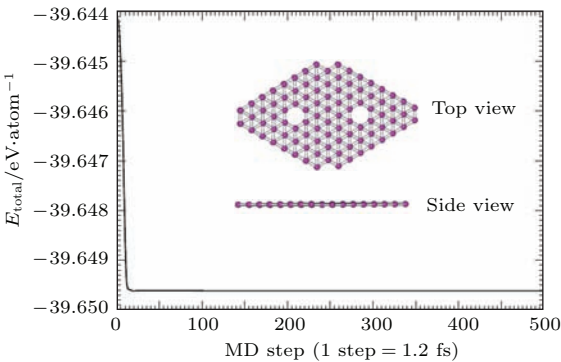


图 16 B_{36} sheet 动态弛豫过程, 内插图分别为弛豫后稳定的 B_{36} sheet 平面结构的俯视图和侧视图

Fig. 16. Total energy per atom as a function of MD step for the relation of B_{36} sheet (referred ad boronene [137]). The insets are the top view and side view of the finally relaxed flat B_{36} -sheet.

4.2.3 B_{80} buckyball 笼状结构的稳定性研究

研究 B_{80} 巴基球 (buckyball) 的稳定性, 对 SCED-LCAO 半经验哈密顿来说是一个十分有意义的挑战. 因为有关其稳定性, 第一原理就一直存在很大的争议. 在 2007 年最初该体系被提出时, B_{80} 被认为是一个具有 I_h 对称性的巴基球笼状结构 [138], 即在具有富勒烯框架的 B_{60} 内的 20 个六环中心加入 20 个硼原子. 其机理归结为硼的 3 中心成键特性. 随后几年内, 人们通过进一步的研究发现

B_{80} 巴基球的 T_h 对称性结构 (即 20 个在六环中心的硼原子向内倾斜) 要比 I_h 对称性更稳定 [139–143], 而 C_{2h} 对称性 (即 20 个在六环中心的硼原子交替地向内外倾斜) 比 T_h 对称性更稳定 [144], 甚至 C_{1s} 结构能量更低 [142]. 为搞清楚这些有争议性的结果之间的联系并验证我们发展的 SCED-LCAO 哈密顿的有效性, 我们专门对 B_{80} 巴基球进行了系统的研究. 如图 17 所示, 我们将具有 I_h 对称性的 B_{80} 巴基球进行了分子动力学弛豫. 研究发现具有 I_h 对称性的 B_{80} 巴基球确实不是一个稳定结构, 仅仅在 0.3 ps 内它就转变成具有 T_h 对称性的 B_{80} 巴基球, 这是一个相对稳定的结构, 但在持续了约 1.2 ps 后, B_{80} 稳定在了 C_{2h} 对称性结构上. 这一动力学过程非常直接地展示了 B_{80} 巴基球的稳定性过程及对称性转变过程, 不仅验证了 SCED-LCAO 的鲁棒性功能, 也理清了第一原理计算的各种结论.

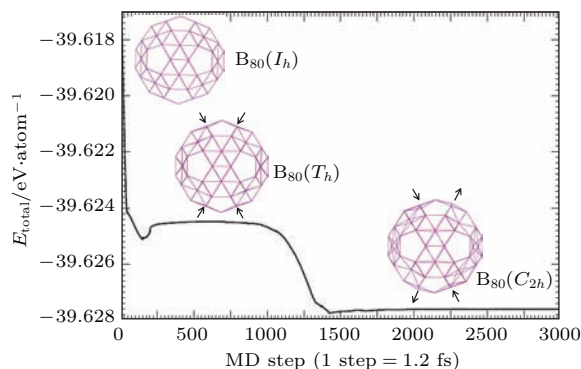


图 17 B_{80} 巴基球的分子动力学弛豫过程. 该体系初始结构为 I_h 对称性 (左上图), 但在经过了 0.3 ps 后转为 T_h 对称性 (左下图), 在经过了 1.2 ps 后转为 C_h 对称性 (右下图) (参见文献 [54]) 图 2)

Fig. 17. Total energy per atom versus MD steps for B_{80} buckyball at 0 K. The buckyball with the initial I_h symmetry (top left) relaxes to the T_h symmetry (middle) in 0.3 ps, and it stays in the T_h symmetry for about 1.2 ps. It finally stabilizes to the C_{2h} symmetry (bottom right) after 2.1 ps. The direction of the arrow is used to denote whether the central atom of the boron hexagonal rings is protruded inwards or outwards (see Fig. 2 in Ref. [54]).

我们同时对具有 C_{2h} 对称性结构的 B_{80} 巴基球进行了热力学模拟. 研究发现, 如果将该 B_{80} 巴基球升温至 800 K 以下, 当缓慢降温至 0 K 时, B_{80} 仍保持 C_{2h} 对称性, 但当温度升至 1000 K 后, B_{80} 巴基球的 C_{2h} 对称被彻底破坏, 将其缓慢降至 0 K 时, 这个 B_{80} 笼已经变成一个致密星系 (compact cluster) 结构的硼团簇, 其平均单原子能量比 C_{2h} 对称

性的 B_{80} 巴基球低约 0.05 eV, 与具有 C_s 对称性的 B_{80} 的第一原理结果一致 [142]. 从以上两个例子可以展示出 SCED-LCAO 哈密顿能准确描述复杂硼元素体系的功能, 因而可以应用到其他体系. 我们目前已扩展到对镓、锂、氮、磷等体系进行参数优化的运算.

5 结论与展望

本文详细叙述了适于大尺度复杂纳米体系材料模拟的 SCED-LCAO 哈密顿方法及其宗旨.

通过引入电荷自洽及多中心相互作用, SCED-LCAO 哈密顿方法成功地描述了 C_{147} , $Si_{68}C_{79}$ 和 B_{80} 等复杂体系电荷重组及环境因素对结构稳定的影响. 通过同时描述团簇体系及周期体系的各种算例, SCED-LCAO 哈密顿方法的通用性得到了证明. 特别是应用到极为复杂的大体系, 包括大尺度团簇、表面重组、管状、线状和二维层状结构等, 所得到的结果与第一原理相符合, 充分证明了 SCED-LCAO 的鲁棒特性, 以及优于其他半经验方法的预测性. 此外, 在研究碳管的热动力学生长机理、大直径碳化硅纳米线的构型及能量稳定性以及 Si_nC_m bucky-diamond 结构团簇和 Si_nC_m 笼状结构方面, 进一步验证了与第一原理相比 SCED-LCAO 哈密顿方法具有高效性能, 说明 SCED-LCAO 哈密顿方法可用于模拟复杂或大尺度的纳米结构或自由度较大的体系研究.

综上所述, 基于 SCED-LCAO 哈密顿发展起来的量子力学模拟方法, 在研究及模拟计算纳米复杂体系的结构特性、电子性能以及分子动力学过程方面具有优势, 是一个同时具有可靠性、准确性和预测性的计算方法, 并适用于研究确定结构、能量及相对稳定的复杂纳米结构体系, 包括无对称性及低对称性体系.

我们还将进一步扩展 SCED-LCAO 方法, 包括在 SCED-LCAO 哈密顿中加入 1) 自旋极化特性; 2) 电磁场的相互作用; 3) 弱相互作用. 这些发展有助于研究磁性和电性对纳米体系的影响, 并可对大分子体系和具有弱相互作用的软组织材料进行系统研究.

除了上述 SCED-LCAO 方法的唯象模型理论之外, 我们正在发展包含轨道基函数的 SCED-LCAO 方法. 通过对轨道基函数的优化重组, 可

直接通过积分得到交叠积分矩阵元. 由于优化参数并没有明显增加, 因此, 可以扩展到d族及f族元素的应用. 更重要的是通过轨道基函数的优化, 可直接得到本征态的具体表达式, 从而能够对电子的空间态分布、材料极化、跃迁概率、电荷分布等特性进行描述.

总之, SCED-LCAO方法具有很大的发展空间和可塑性. 这种可以实现仿真的计算机模拟算法, 是一种开发新型纳米材料的智能研究方法, 在开发中能进行有预见性的大规模模拟实验, 大大提高开发的准确性和速度, 节省人力和资金.

感谢美国路易斯维尔大学物理系凝聚态理论组参与本研究的所有同事, 包括Dr. Jayanthi C S, Dr. Leahy C, Dr. Tchernatinsky A, Dr. Tandy P, Dr. Chaudhuri I, Mr. Simrall H, Mr. Shen S G, Dr. Smith L, Mr. Kah C, Ms. Zhang C Y; 同时感谢与我们保持合作及讨论的田维权教授和辛子华教授.

参考文献

- [1] Hehre W J, Radom L, Schleyer P V R, Pople J A 1986 *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (New York: John Wiley & Sons)
- [2] Szabo A, Ostlund N S 1996 *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (New York, Mineola: Dover Publications Inc.)
- [3] Jensen F 2006 *Introduction to Computational Chemistry* (New York: John Wiley & Sons)
- [4] Cramer C J 2004 *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models* (Chichester, England: John Wiley & Sons)
- [5] Møller Chr, Plesset M S 1934 *Phys. Rev.* **46** 618
- [6] Coester F 1958 *Nucl. Phys.* **7** 421
- [7] Coester F, Kümmel H 1960 *Nucl. Phys.* **17** 477
- [8] Čížek J 1966 *J. Chem. Phys.* **45** 4256
- [9] Kümmel H 1971 *Nucl. Phys. A* **176** 205
- [10] Kümmel H, Lührmann K H 1972 *Nucl. Phys. A* **191** 525
- [11] Svensson M, Humbel S, Forese R D J, Matsubara T, Sieber S, Morokuma K 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 19357
- [12] Dapprich S, Komáromi I, Byun K S, Morokuma K, Frisch M J 1999 *J. Molecular Structure (Theochem)* **46-462** 1
- [13] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [14] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [15] Parr R G, Yang W 1989 *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford: Oxford University Press)
- [16] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13115
- [17] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [18] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [19] Pariser R, Parr R G 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 466
- [20] Pariser R, Parr R G 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 767
- [21] Pople J A 1953 *Trans. Faraday Soc.* **49** 1375
- [22] Dewar M J S, Thiel W 1977 *J. Am. Chem. Soc.* **99** 4899
- [23] Majewski J, Vogl P 1987 *Phys. Rev. B* **35** 9666
- [24] Goringe C M, Bowler D R, Hernández E 1997 *Rep. Prog. Phys.* **60** 1447
- [25] Andriotis A N, Menon M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15942
- [26] Frauenheim Th, Weich F, Kohler Th, Uhlmann S, Porezag D, Seifert G 1995 *Phys. Rev. B* **52** 11492
- [27] laudeck P, Frauenheim Th, Porezag D, Seifert G, Fromm E 1992 *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 6389
- [28] Frauenheim Th, Seifert G, Elstner M, Hajnal Z, Jungnickel G, Porezag D, Suhai S, Scholz R 2000 *Phys. Stat. Sol. (b)* **217** 41
- [29] Menon M, Subbaswamy K R 1997 *Phys. Rev. B* **55** 9231
- [30] Tang M S, Wang C Z, Chan C T, Ho K M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 979
- [31] Mehl M J, Papaconstantopoulos D A 1994 *Phys. Rev. B* **50** 14694
- [32] Ernstein N, Kairas E 1997 *Phys. Rev. B* **56** 10488
- [33] Esfarjani K, Kawazoe Y 1998 *J. Phys.: Condens. Matter* **10** 8257
- [34] Leahy C, Yu M, Jayanthi C S, Wu S Y 2006 *Phys. Rev. B* **74** 155408
- [35] Yu M, Wu S Y, Jayanthi C S 2009 *Physica E* **42** 1
- [36] Goedecker S 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1085
- [37] Soler J M, Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2745
- [38] Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Martin R M, Ordejón P, Sánchez-Portal D, Soler J M 2005 *Handbook of Materials Modeling* (Netherlands: Springer) p77
- [39] Hernández E, Gillan M J, Goring C M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 7147
- [40] Bowler D R, Miyazaki T, Gillan M J 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2781
- [41] Bowler D R, Choudhury R, Gillan M J, Miyazaki T 2006 *Phys. Status Solidi (b)* **243** 989
- [42] Gillan M, Bowler D R, Torralba A, Miyazaki T 2007 *Comput. Phys. Commun.* **177** 14
- [43] Ozaki T 2006 *Phys. Rev. B* **74** 245101
- [44] Haynes P D, Shylaris C K, Mostofi A A, Payne M C 2006 *Phys. Status Solidi (b)* **243** 2489
- [45] Tsuchida E 2007 *J. Phys. Soc. Japan* **76** 034708
- [46] Takayama R, Hoshi T, Sogabe T, Zhang S L, Fujiwara T 2007 *Phys. Rev. B* **76** 115327
- [47] de Pablo P J, Moreno-Herrero F, Colchero J, Herrero J G, Herrero P, Baró A M, Ordejón P, Soler J M, Artacho E 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4992
- [48] Otsuka T, Miyazaki T, Ohno T, Bowler D R, Gillan M J 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 294201
- [49] Yu M, Chaudhuri I, Leahy C, Wu S Y, Jayanthi C S 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 184708
- [50] Chaudhuri I, Yu M, Jayanthi C S, Wu S Y 2014 *J. Phys. Condens. Matter* **26** 115301

- [51] Yu M, Jayanthi C S, Wu S Y 2013 *J. Mater. Res.* **28** 57
- [52] Xin Z H, Zhang C Y, Yu M, Jayanthi C S, Wu S Y 2014 *Computat. Mater. Sci.* **84** 49
- [53] Yu M, Jayanthi C S, Wu S Y 2012 *Nanotechnology* **23** 235705
- [54] Tandy P, Yu M, Leahy C, Jayanthi C S, Wu S Y 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 124106
- [55] Max B, Robert O J 1927 *Annalen der Physik* **389** 457
- [56] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. 2004 *Gaussian* 03, Revision C.02, 2004 (Wallingford CT: Gaussian, Inc.)
- [57] Mailhot C, McMahan A K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 11578
- [58] Yin M T, Cohen M L 1982 *Phys. Rev. B* **26** 5668
- [59] Wang S Q, Ye H Q 2003 *J. Phys: Condens. Matter* **15** 5307
- [60] McSkimin H J, Andreatch P 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 2944
- [61] Dargys A, Kundrotas J 1994 *Handbook on Physical Properties of Ge, Si, GaAs and InP* (Vilnius: Science and Encyclopedia Publishers)
- [62] Papaconstantopoulos D A, Mehl M J, Erwin S C, Pederson M R, 1998 *Tight-Binding Approach to Computational Materials Science*, edited by Turchi P E A, Gonis A, and Colombo L, *MRS Symposia Proceedings* **491** (Pittsburg: Materials Research Society) p221
- [63] Bernstein N, Mehl M J, Papaconstantopoulos D A, Papanicolaou N I, Bazant M Z, Kaxiras E 2000 *Phys. Rev. B* **62** 4477
- [64] Feldman J L, Bernstein N, Papaconstantopoulos D A, Mehl M J 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165201
- [65] Menon M, Subbaswamy K R 1993 *Phys. Rev. B* **47** 12754
- [66] Menon M, Subbaswamy K R 1994 *Phys. Rev. B* **50** 11577
- [67] ernstein N, Kaxiras E 1997 *Phys. Rev. B* **56** 10488
- [68] Northrup J E 1993 *Phys. Rev. B* **47** 10032
- [69] Zhu Z, Shima N, Tsukada M 1989 *Phys. Rev. B* **40** 11868
- [70] Chadi D J 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 43
- [71] Chadi D J 1979 *J. Vac. Sci. Technol.* **16** 1290
- [72] Cho K, Kaxiras E 1997 *Europhys. Lett.* **39** 287
- [73] Cho K, Kaxiras E 1998 *Surf. Sci.* **396** L261
- [74] Takayanagi K, Tanishiro Y, Takahashi S, Takahashi M 1985 *Surf. Sci.* **164** 367
- [75] Takayanagi K, Tanishiro Y, Takahashi M, Takahashi S 1985 *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** 1502
- [76] Chang C M, Wei C M 2003 *Phys. Rev. B* **67** 033309
- [77] Sato T, Kitamura S, Iwatsuki M 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 960
- [78] Sato T, Kitamura S, Iwatsuki M 2000 *Surf. Sci.* **445** 130
- [79] Hwang I S, Ho M S, Tsong T T 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 120
- [80] Raty J Y, Galli G, Bostedt C, van Buuren T W, Terminello L J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 037401
- [81] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [82] Laasonen K, Car R, Lee C, Vanderbilt D 1991 *Phys. Rev. B* **43** 6796
- [83] Laasonen K, Pasquarello A, Lee C, Car R, Vanderbilt D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 10142
- [84] Wang Yue, Perdew John P 1991 *Phys. Rev. B* **44** 13298
- [85] Jayanthi C S, Wu S Y, Cocks J, Luo N S, Xie Z L, Menon M, Yang G 1998 *Phys. Rev. B* **57** 3799
- [86] Wu S Y, Jayanthi C S 2002 *Phys. Report* **358** 1
- [87] Tchernatinsky A, Leahy C, Migas D, Yu M, Jayanthi C S, Wu S Y 2005 *Bull. Am. Phys. Soc.* **50** 1
- [88] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [89] Wang Z J, Yan D D, Gao Z L, Li W Z 1994 *Chin. Phys. Lett.* **11** 630
- [90] Pérez-Garrido A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 6979
- [91] Mykhaylyk O O, Solonin Y, Batchelder D, Brydson R 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 074302
- [92] Kuzentsov V L, Butenko Y V 2006 *Ultrananocrystalline Diamond Synthesis, Properties, and Applications* (edited by Shenderova O A, Gruen D M) (New York: William Andrew Publishing) p405
- [93] Tian W Q, Yu M, Leahy C, Jayanthi C S, Wu S Y 2009 *J. Computat. Theor. Nanosci.* **6** 390
- [94] Journet C, Maser W K, Bernier P, Loiseau A, de la Lamy C M, Lefrant S, Deniard P, Lee R, Fischer J E 1997 *Nature* **388** 756
- [95] Dai H, Rinzler A G, Nikolaev P, Thess A, Colbert D T, Smalley R E 1996 *Chem. Phys. Lett.* **260** 471
- [96] Cassell A M, Raymakers J A, Kong J, Dai H 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 6484
- [97] Franklin N R, Li Y, Chen R J, Jave A, Dai H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 4571
- [98] Maruyama S, Kojima R, Miyauchi Y, Chiashi S, Kohno M 2002 *Chem. Phys. Lett.* **360** 229
- [99] Bronikowski M J, Willis P A, Colbert D T, Smith K A, Smalley R E 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 1800
- [100] Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, Xu C, Lee Y H, Kim S G, Rinzler S G, Colbert D T, Scuseria G E, Tománek D, Fischer J E, Smalley R E 1996 *Science* **273** 483
- [101] Takagi D, Homma Y, Hibio H, Suzuki S, Kobayashi Y 2006 *Nano Lett.* **6** 2642
- [102] Zhou W, Han Z, Wang J, Zhang Y, Jin Z, Sun X, Zhang Y, Yan C, Lo Y 2006 *Nano. Lett.* **6** 2928
- [103] Sharma R, Rez P, Treacy M M J, Stuart S J 2005 *J. Electron Microscopy* **54** 231
- [104] Rümeli M H, Bachmatiuk A I, Börrnet F, Schäffel F, Ibrahim I, Cendrowski, Simha-Martynkova G, Plachá D, Borowiak-Palen E, Cuniberti G, Büchner B 2011 *Nanoscale Res. Lett.* **6** 1
- [105] Kumar M, Ando Y 2010 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6** 3739
- [106] Wagner R S, Ellis W C 1964 *Appl. Phys. Lett.* **4** 89
- [107] Baker R T K, Baker M A, Harris P S, Feates F S, Waite R J 1972 *J. Catal.* **26** 51
- [108] Takagi D, Kobayashi Y, Homma Y 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6922
- [109] Takagi D, Homma Y, Hibio H, Suzuki S, Kobayashi Y 2007 *Nano Lett.* **7** 2272
- [110] Zhu Z, Lu Y, Qiao D, Bai S, Hu T, Li L, Zheng J 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 15698

- [111] Gavillet J, Loiseau A, Journet C, Willaime F, Ducastelle F, Charlier J C 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 275504
- [112] Charlier J C, de Vita A, Blase X, Car R 1997 *Science* **275** 646
- [113] Gavillet J, Loiseau A, Ducastelle F, Thair S, Bernier P, Stéphan O, Thibault J, Charlier J C 2002 *Carbon* **40** 1649
- [114] Lee Y H, Kim S G, Tománek D 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 2393
- [115] Raty J Y, Gygi F, Galli G 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 096103
- [116] Fan X, Buczko R, Puzos A A, Geohegan D B, Howe J Y, Pantelides S T, Pennycook S J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 145501
- [117] Kanzow H, Ding A 1999 *Phys. Rev. B* **60** 11180
- [118] Ding F, Rosén A, Bolton K 2004 *Chem. Phys. Lett.* **393** 309
- [119] Shibuta Y, Maruyama S 2003 *Eat Transfer-Asian Research* **32** 690
- [120] Shibuta Y, Maruyama S 2003 *Chem. Phys. Lett.* **382** 381
- [121] Shibuta Y, Maruyama S 2004 *Thermal Sci. Engineer.* **12** 79
- [122] Shibuta Y, Elliott J A 2006 *Chem. Phys. Lett.* **427** 365
- [123] Shibuta Y, Maruyama S 2007 *Computat. Mater. Sci.* **39** 842
- [124] Elliott J A, Hamm M, Shibuta Y 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 034704
- [125] Maiti A, Brabec C J, Roland C, Bernholc J 1995 *Phys. Rev. B* **52** 14850
- [126] Maiti A, Brabec C J, Bernholc J 1997 *Phys. Rev. B* **55** R6097
- [127] Andriotis A N, Menon M, Froudakis G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3193
- [128] Yu M, Jayanthi C S, Wu S Y 2010 *Phys. Rev. B* **82** 075407
- [129] Matsubara M, Massobrio C 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 4415
- [130] Matsubara M, Kortus J, Parlebas J C, Massobrio C 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 155502
- [131] Huda M N, Ray A K 2008 *Chem. Phys. Lett.* **457** 124
- [132] Srinivasan A, Huda M N, Ray A K 2006 *Eur. Phys. J. D* **39** 227
- [133] Song B, Yong Y, Hou J, He P 2010 *Eur. Phys. J. D* **59** 399
- [134] Wang R X, Zhang J D, Liu C B 2005 *Chem. Phys. Lett.* **411** 333
- [135] Pochet P, Genovese L, Caliste D, Rousseau I, Goedecker S, Deutsch T 2010 *Phys. Rev. B* **82** 035431
- [136] Gleb P, Natalia D, Elena B, Richard W, Leonid D 2011 *Scientific Reports* **1** 96
- [137] Piazza Zachary A, Hi H S, Li W L, Zhao Y F, Li J, Wang L S 2014 *Nature Commun.* **5** 3113
- [138] Gonzalez S N, Sadrzadeh A, Yakobson B I 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 166804
- [139] Gopakumar G, Nguyen M T, Ceulemans A 2008 *Chem. Phys. Lett.* **450** 175
- [140] Ceulemans A, Tshishimbi J, Gopakumar G, Nguyen M T 2008 *Chem. Phys. Lett.* **461** 226
- [141] Tunna B, Pederson Mark R, Zope Rajendra R 2008 *Phys. Rev. B* **78** 045408
- [142] De S, Willand A, Amsler M, Pochet P, Genovese L, Goedecker S 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 225502
- [143] Gunasinghe R N, Kah C B, Quarles K D, Wang X Q 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 261906
- [144] Gonzalez Szwacki N, Sadrzadeh A, Yakobson B I 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 159901

SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics

Material modeling for large scale and complex nanostructures: A semi-empirical Hamiltonian method*

Yu Ming[†] Wu Shi-Yu

(Department of Physics and Astronomy, University of Louisville, Kentucky 40292, USA)

(Received 23 March 2015; revised manuscript received 20 May 2015)

Abstract

The advent of the era of nano-structures has also brought about critical issues regarding the determination of stable structures and the associated properties of such systems. From the theoretical perspective, it requires to consider systems of sizes of up to tens of thousands atoms to obtain a realistic picture of thermodynamically stable nano-structure. This is certainly beyond the scope of DFT-based methods. On the other hand, conventional semi-empirical Hamiltonians, which are capable of treating systems of those sizes, do not possess the rigor and accuracy that can lead to a reliable determination of stable structures in nano-systems. During the last dozen years, extensive effort has been devoted to developing methods that can handle systems of nano-sizes on the one hand, while possess first principles-level accuracy on the other. In this review, we present just such a recently developed and well-tested semi-empirical Hamiltonian, referred in the literature as the SCED-LCAO Hamiltonian. Here SCED is the acronym for self-consistent/environment-dependent while LCAO stands for linear combination of atomic orbitals. Compared to existing conventional two-center semi-empirical Hamiltonians, the SCED-LCAO Hamiltonian distinguishes itself by remedying the deficiencies of conventional two-center semi-empirical Hamiltonians on two important fronts: the lack of means to determine charge redistribution and the lack of involvement of multi-center interactions. Its framework provides a scheme to self-consistently determine the charge redistribution and includes multi-center interactions. In this way, bond-breaking and bond-forming processes associated with complex structural reconstructions can be described appropriately. With respect to first principles methods, the SCED-LCAO Hamiltonian replaces the time-consuming energy integrations of the self-consistent loop in first principles methods by simple parameterized functions, allowing a speed-up of the self-consistent determination of charge redistribution by two orders of magnitudes. Thus the method based on the SCED-LCAO is no more cumbersome than the conventional semi-empirical methods on the one hand and can achieve the first principle-level accuracy on the other. The parameters and parametric functions for SCED-LCAO Hamiltonian are carefully optimized to model electron-electron correlations and multi-center interactions in an efficient fitting process including a global optimization scheme. To ensure the transferability of the Hamiltonian, the data base chosen in the fitting process contains large amount of physical properties, including (i) the binding energies, the bond lengths, and the symmetries of various clusters covering not only the ground state but also the excited phases, (ii) the binding energies as a function of atomic volume for various crystal phases including also the high pressure phases, and (iii) the electronic band structures of the crystalline systems. In particular, the data bases for excited phases of clusters and high pressure phases in bulk systems are more important when performing molecular dynamics simulations where correct transferable phases are required,

* Project supported by the US National Science Foundation (Grant No. NSF-DMR-0112824), the US Department of Energy (Grant No. DE-FG02-00ER45832), the US Army (SMDC) (Grant No. W9113M-04-C-0024), and the Kentucky Science and Engineering Foundation (Grant No. KSEF-753-RED-007).

† Corresponding author. E-mail: m0yu0001@louisville.edu

such as the excited phases. The validity and the robustness of the SCED-LCAO Hamiltonian have been tested for more complicated Si-, C-, and B-based systems. The success of the SCED-LCAO Hamiltonian will be elucidated through the following applications: (i) the phase transformations of carbon bucky-diamond clusters upon annealing, (ii) the initial stage of growth of single-wall carbon nanotubes (SWCNTs), (iii) the discovery of bulky-diamond SiC clusters, (iv) the morphology and energetics of SiC nanowires (NWs), and (v) the self-assembly of stable SiC based caged nano-structures. A recent upgrade of the SCED-LCAO Hamiltonian, by taking into account the effect on the atomic orbitals due to the atomic aggregation, will also be discussed in this review. This upgrade Hamiltonian has successfully characterized the electron-deficiency in trivalent boron element captured complex chemical bonding in various boron allotropes, which is a big challenge for semi-empirical Hamiltonians.

Keywords: semi-empirical Hamiltonian, charge self-consistency and redistribution, environment-dependent effect, large scale and complex nanostructures

PACS: 73.22.-f, 71.15.-m, 61.46.-w, 81.07.-b

DOI: [10.7498/aps.64.187302](https://doi.org/10.7498/aps.64.187302)