

锗团簇 Ge_{65} , Ge_{70} , Ge_{75} 的稳定结构及其电子结构性质

李鹏飞¹⁾ 张艳革¹⁾ 雷雪玲²⁾ 潘必才^{1)†}

1) (中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

2) (江西师范大学物电学院, 南昌 330022)

(2013年1月27日收到; 2013年3月28日收到修改稿)

将两种全局结构搜索方法(压缩液态法、遗传算法)与锗的紧束缚势模型相互结合,对 Ge_{65} , Ge_{70} , Ge_{75} 的稳定结构进行了大规模的搜寻,提出能量较低的可能结构,然后进一步利用第一性原理方法对这些低能结构进行精确的优化计算,确定出了这三种尺寸团簇的基态结构.发现这三种团簇各具有两种稳定的并且能量相近的异构体:类球形和类椭圆形,这与实验上报道的大尺寸团簇 Ge_n ($65 \leq n \leq 80$) 的结构特征相符合.简要地分析了这三种团簇基态结构的电子性质.

关键词: 锗团簇, 紧束缚势, 遗传算法, 压缩液态法

PACS: 36.40.-c, 31.15.aq, 87.55.kd

DOI: 10.7498/aps.62.143602

1 引言

在最近的二十年中,人们对半导体团簇进行了广泛的研究^[1-10].这不仅加深了对小尺寸颗粒的结构和物理性质的理解,而且对物质的性质随尺寸的演化有了更多的认识.迄今为止,人们对于第四主族的碳和硅的各种尺寸的团簇进行了深入系统的实验和理论研究,发现它们具有不同的结构特征和结构演化方式.类似地,位于同一主族的锗团簇的结构特征也引起了人们的研究兴趣. Hunter 等^[5]采用注入离子漂移管技术对各个尺寸锗团簇的迁移率进行了测量.他们发现原子数从 10—40 的团簇迁移率逐渐减少,当团簇的原子数在 40—70 之间时,团簇迁移率几乎保持恒定.而当原子数在 65—80 左右时,实验给出两种不同的迁移率,这就表明在这个尺寸范围内有两种稳定的异构体同时存在.同时通过测量团簇离解能,他们推测当原子数达到 70 左右时将发生结构相变,相变后的团簇内原子排列类似于体结构的原子排布方式.但是,

人们只能通过分析实验提供的团簇迁移率来大致获得团簇的几何特征,而无法确定团簇具体的几何结构.

为了确定锗团簇的稳定结构,近年来已对小尺寸和中等尺寸锗团簇结构性质进行了理论研究. Ögüt 和 Chelikowsky^[6]使用 LMD (Langevin molecular dynamics) 方法对 Ge_n ($n = 2-10$) 团簇的原子化结构和电子结构进行了研究.他们发现,除了 Ge_4^- 和 Ge_7^- ,其他 Ge_n^- 内原子键长和键角相对于中性团簇均有 5%—20% 的改变. Busulu 等^[7]将 basin-hopping 与密度泛函理论 (DFT) 相结合,对 $\text{Ge}_{12}-\text{Ge}_{20}$ 的低能结构进行了搜索,所得到的低能结构都具有扁长的几何特征,这与 $\text{Ge}_8-\text{Ge}_{11}$ 的类球形基态结构明显不同. Yoo 和 Zeng^[8]对 $\text{Ge}_{21}-\text{Ge}_{29}$ 的稳定结构进行了搜索,所获得的 $\text{Ge}_{21}-\text{Ge}_{29}$ 的稳定构型也具有扁长的结构特征.此后, Qin 等^[9,10]采用 GA-TB (genetic algorithm tight-binding) 与 DFT 相结合的方法对 $\text{Ge}_{34}-\text{Ge}_{44}$ 的几何结构进行了搜索,预测 $\text{Ge}_{34}-\text{Ge}_{39}$ 具有扁长形或者 Y-形的基态几何结构,其中 $\text{Ge}_{40}-\text{Ge}_{44}$ 的低能结构都具有层

† 通讯作者. E-mail: bcpan@ustc.edu.cn

状的几何特征. 以上的理论研究表明 Ge_n ($n < 44$) 具有从类球型到扁长型或层状的演化方式, 这与实验现象一致.

值得注意的是, 随着团簇的尺寸越来越大, 其可能构型的数目也随之骤增. 而理论上要从数目庞大的可能结构中搜寻出能量很低的结构是一个具有挑战性的课题. 显然, 利用现有的计算资源, 采用全局搜索方案与 DFT 结合的方法来搜寻大尺寸锗团簇的低能结构是非常困难的. 于是, 对于较大尺寸的 Ge_n ($n > 50$) 团簇, 目前尚没有对其基态几何结构进行理论研究的报道.

最近, 我们基于量子理论的框架发展了具有很好的可传递性的锗紧束缚势模型. 利用该势模型, 能快速研究大尺寸锗的复杂体系. 本文将该势模型与几种全局搜索的方法结合, 对三种较大尺寸锗团簇 Ge_{65} , Ge_{70} 和 Ge_{75} 的稳定结构进行了大规模的搜寻, 提出若干个较低能量的候选结构. 然后, 采用高精度的第一性原理方法进一步确定它们的稳定构型. 本文理论预测的这三种锗团簇的稳定结构特征与实验一致.

2 计算方法

在我们的研究中, 使用了锗紧束缚势 (TB)^[11]、两种全局搜索方法 (压缩液态法^[15] 和遗传算法, GA) 和第一性原理方法. 其中, 第一性原理方法和遗传算法已是常规的方法^[12-14], 已被广泛应用. 下面仅对锗的紧束缚势和压缩液态方法进行简单介绍.

2.1 锗紧束缚势模型^[11]

在紧束缚势理论中, 体系的总能量一般表达为

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

E_{bs} , E_{rep} 分别为体系的电子能带 (或能级) 的结构能和原子间排斥能, 它们分别表示为

$$E_{\text{bs}} = \sum_n p_n \varepsilon_n, \quad (2)$$

$$E_{\text{rep}} = \sum_i f \left[\sum_j \phi(r_{ij}) \right], \quad (3)$$

其中, p_n 为第 n 能级的电子占据数, ε_n 为第 n 能级的本征值, $\phi(r_{ij})$ 为原子 i 与 j 间相互作用对势, f 为四次多项式.

此模型中我们将构造体系哈密顿矩阵的键积分与原子相互作用的对势均表达为如下的形式

$$h(r_{ij}) = \alpha_1 R_{ij}^{\alpha_2} \exp(-\alpha_3 R_{ij}^{\alpha_4}) f_{\text{cut}}, \quad (4)$$

$$f_{\text{cut}} = \frac{1}{1 + \exp[(R_{ij} - r_{\text{cut}})/w_d]}, \quad (5)$$

其中, α_1 , α_2 , α_3 , α_4 以及 w_d 为拟合的参数, r_{cut} 为截断距离. R_{ij} 为原子间相互作用有效距离, $R_{ij} = g(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})r_{ij}$, 函数 g 表示环境原子 k 对相互作用原子 i 和 j 的屏蔽作用. 该势模型不仅能够对各种体结构性质 (电子结构、振动性质、缺陷等) 进行研究, 同时也能对表面以及一维纳米线体系的原子结构、电子结构性质进行很好的描述. 特别对于中等尺寸锗团簇, 此模型给出的各个异构体的几何结构和能量次序与第一性原理的结果^[8] 符合得很好. 因此, 我们相信利用此模型来帮助搜寻更大尺寸的锗团簇是可行的.

2.2 压缩液态法

对于大尺寸锗团簇低能结构的搜索, 需要有效的全局搜索方法. 我们将压缩液态法^[15] 与锗的紧束缚势相结合, 对三种尺寸锗团簇的全局能量极小点进行大规模搜索. 压缩液态法的基本思想可以表述为: 1) 随机地从液态锗中选取一个具有 N ($N = 65, 70, 75$) 个原子的集团, 并沿着原子集团的质量中心进行轻微的压缩; 2) 采用 Monte Carlo 方法对原子坐标进行调整, 然后再利用紧束缚势模型对结构进行优化; 3) 为了防止体系局限在一个局域极小点内, 将步骤 2) 中得到的结构的一部分绕着另一部分旋转任意角度, 再对新结构进行优化. 通过此过程就可以得到团簇一些可能的低能结构. 这种全局搜索方法已经成功地运用于寻找中等尺寸硅团簇的基态几何结构和惰性原子团簇的基态结构^[15-17], 并且, 搜索出基态结构的效率要比遗传算法高很多.

2.3 利用第一性原理方法确定结构

利用基于第一性原理的 Siesta 计算软件对以上方法所得到的低能结构进行结构优化. 然后利用 Gaussian 03 对 Siesta 优化得到的低能结构进行更加精确的结构优化, 最终确定基态构型. 采用 Siesta 进行结构优化时, 选择 LDA^[13] 作为交换关联泛函, 原子受力的收敛精度为 0.01 eV/Å. 采用 Gaussian

03^[14] 进行结构优化时, 交换关联泛函为 B3LYP, 原子基组为 LanL2DZ, 原子受力的收敛精度为 0.012 eV/Å.

3 结果与讨论

3.1 Ge₆₅, Ge₇₀, Ge₇₅ 的几何结构性质与结构稳定性

利用以上方法我们对 Ge₆₅, Ge₇₀ 和 Ge₇₅ 的稳定结构进行了大量的搜索. 对这三种团簇稳定结构的搜索过程可简要地表述如下: 1) 采用压缩液态法搜索出大约 8000 个结构; 由于团簇的原子数目较大, 相应的相空间自由度也就很大, 因此采用压缩液态法也不一定保证搜索到的能量最低结构就是相空间中的全局能量极小点, 于是我们从压缩液态法搜索的结构中选取能量最低的 300 个构型作为初始结构, 再利用 GA-TB 方法进行搜索; 2) 从步骤 1) 中挑出最低能量的结构, 以该结构的能量为参考点, 再选取比最低能量高出约 2 eV 以内的异构体 (约有 100—150 个), 用 Siesta 对这些异构体进一步优化; 3) 从步骤 2) 得到的低能结构中选出最低能量的结构以及比该结构的能量高出约 0.8 eV 以内的异构体 (15—25 个), 利用 Gaussian 03 对这些异构体进行优化, 以最终确定最稳定的结构. 在整个结构搜索过程中, 我们发现对于同一个结构, TB 和 Siesta 给出的几何特征差别很小, 然而 Gaussian 03 优化后的构型却与 TB 和 Siesta 预测的结构有明显的差别. 如图 1 所示 (以 Ge₇₀ 为例, Ge₆₅ 和 Ge₇₅ 的结构特征演化方式与 Ge₇₀ 类似), 不论类球形还是类椭球形结构, 经过 TB 和 Siesta 优化后的团簇结构较紧凑, 而 Gaussian 03 优化的团簇结构较为松散, 原子配位数也相应地减少. 此外, 我们对 Gaussian 03 优化后的结构也进行了振动频率分析, 所得到的频率值均为正数, 这就说明所寻找到的低能异构体均为稳定结构.

需要指出的是, 对于 Gaussian 03 优化后所确定的三个不同尺寸的最稳定结构, 它们的初始结构几乎都来自压缩液态法搜寻的结果, 只有一个来自 GA 算法寻找的结果. 这也表明压缩液态法是一种可靠的、高效的全局搜索方法.

在利用压缩液态法对 Ge₇₀ 进行结构搜索的过程中, 发现很多低能量结构中都含有 Ge₁₀ 这个“单

元”, 于是在对 Ge₇₀ 的可能结构搜索中又采用了以 Ge₁₀ 为单元搭建人工结构, 如图 2 所示. 但是第一性原理计算结果表明这种结构的结合能相对于类球形结构的结合能要高出许多 (3—4 eV).

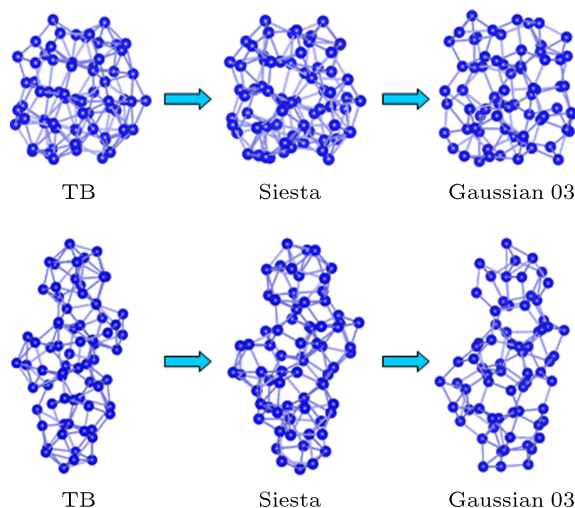


图 1 经过 TB, Siesta 和 Gaussian 03 优化后的 Ge₇₀ 能量较低异构体的几何结构.

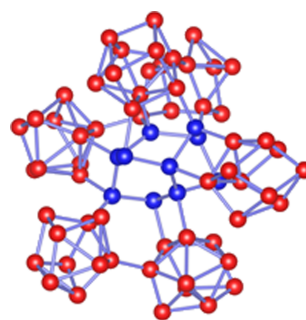


图 2 Ge₇₀ 人工搭建结构, 其中红色标记为 Ge₁₀ 单元

对于类球形和类椭球形结构, 分别选取三个能量较低的稳定结构进行分析. 为了方便表述, 将能量从低到高的稳定结构依次记为 sphere-1, sphere-2, sphere-3 和 ellipsoid-1, ellipsoid-2, ellipsoid-3. Ge₆₅, Ge₇₀ 和 Ge₇₅ 的能量较低的稳定结构以及它们的结合能分别列于图 3—5 和表 1 中. 从表 1 可以看出, 对于类球形结构, 随着团簇所含原子数的增加, 体系的结合能逐渐降低, 团簇结构稳定性逐渐增加. 当团簇原子数目一定时, 类球形结构的团簇结合能总是稍低于类椭球结构的结合能. 这些结构的能量相差很小, 其中 Ge₆₅ 和 Ge₇₅ 的两个能量次低的类球形结构 (sphere-2 和 sphere-3) 结合能几乎简并. 这表明, 对于大尺寸锗团簇, 在很小能量范围内就

会具有数目很多的异构体.

表 1 两种类型的能量较低稳定结构的结合能 (单位: eV/atom)

结构	Ge ₆₅	Ge ₇₀	Ge ₇₅
sphere-1	-3.735	-3.748	-3.752
sphere-2	-3.730	-3.743	-3.743
sphere-3	-3.729	-3.727	-3.742
ellipsoid-1	-3.721	-3.711	-3.737
ellipsoid-2	-3.713	-3.709	-3.731
ellipsoid-3	-3.713	-3.701	-3.718

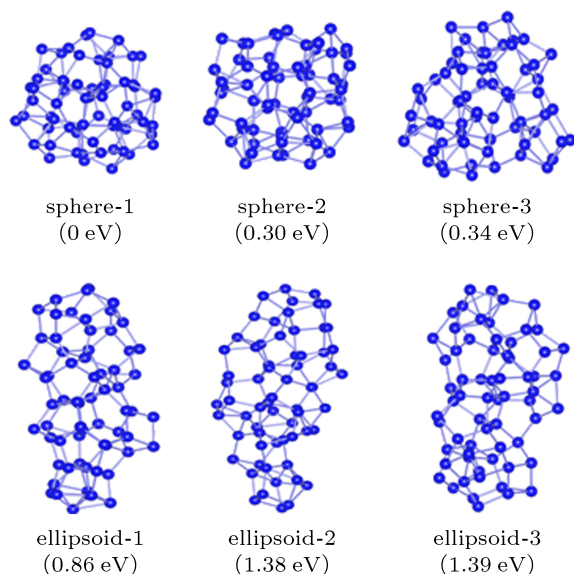


图 3 Ge₆₅ 能量较低异构体的几何结构以及它们的相对能量

表 2 Ge₆₅, Ge₇₀, Ge₇₅ 类球形和类椭圆形中能量最低结构的三配位和四配位原子所占百分比.

	结构	三配位/%	四配位/%
Ge ₆₅	sphere-1	35.4	49.2
	ellipsoid-1	50.8	38.5
Ge ₇₀	sphere-1	28.6	58.6
	ellipsoid-1	34.3	48.6
Ge ₇₅	sphere-1	38.7	49.3
	ellipsoid-1	42.7	57.1

为了更加详细地表征团簇的几何结构, 我们对 Ge₆₅, Ge₇₀, Ge₇₅ 类球形和类椭圆形中能量较低结构的三配位和四配位原子所占百分比进行了统计, 结果列于表 2 中. 从表 2 中可以看出, 随着原子数目的增加, 不论是类球形还是类椭圆形结构, 体系的三配位和四配位原子所占比例之和逐渐增加. 对于类球形结构, 三种团簇中四配位原子所占比例均在 50%左右, 其中 Ge₇₀ 中四配位原子所占比例最

高, 为 58.6%. 而对于类椭圆形结构, 随着原子数目的增加, 团簇中四配位原子所占比例也逐渐增加. 这就表明, 随着原子数目的增加, 团簇中越来越多的原子倾向于和近邻原子形成类 sp³ 杂化, 也就意味着团簇中的原子排列更加接近于体结构中原子排布方式.

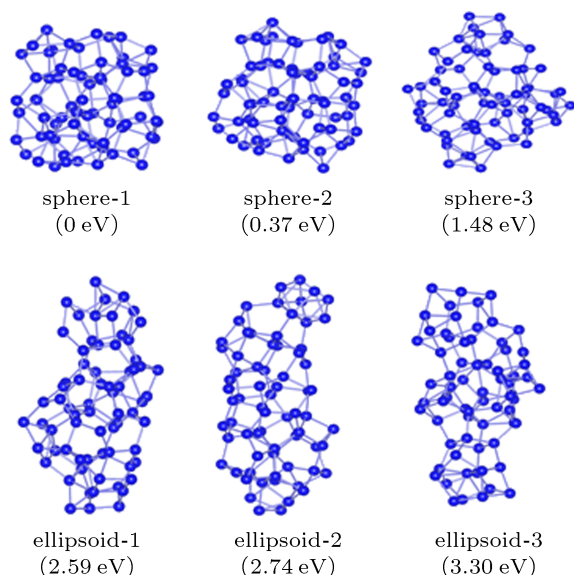


图 4 Ge₇₀ 能量较低异构体的几何结构以及它们的相对能量

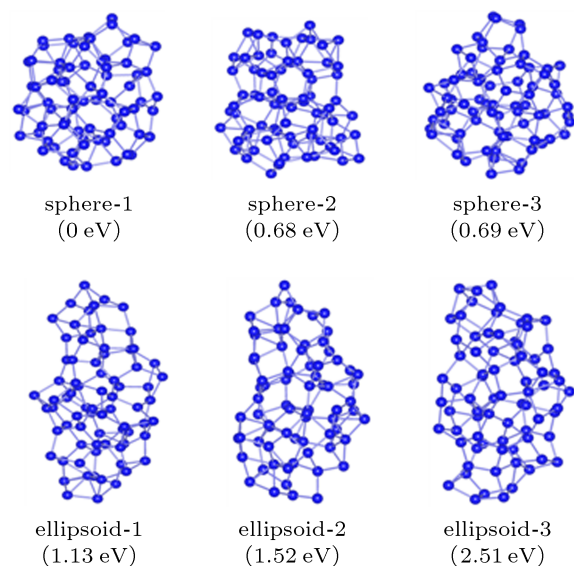


图 5 Ge₇₅ 能量较低异构体的几何结构以及它们的相对能量

以上计算所得的结合能只是各种异构体在 0 K 下的相对稳定性, 而实验观测都是在有限温度下进行的. 因此, 从理论上给出有限温度下的异构体间的相对稳定性是十分有意义的. 在准简谐近似^[18]下, 可以得到各个异构体的自由能随温度的变化关

系:

$$F(T) = E + \frac{1}{2} \sum_i hv_i + k_b T \sum_i \ln\{1 - \exp[-hv_i/k_b T]\}, \quad (6)$$

其中, E 为异构体的结合能, v_i 为团簇的振动频率. 图 6 给出了类球形以及类椭球形中能量较低异构体的自由能随温度的变化关系曲线. 从图中可以看出, 在 0—800 K 的温度范围内, 类球形异构体一直保持最低的自由能, 这就表明在这个温度范围内类球形异构体为最稳定的结构. 但是随着温度的增加, 三种不同类型异构体自由能的能量差逐渐减少.

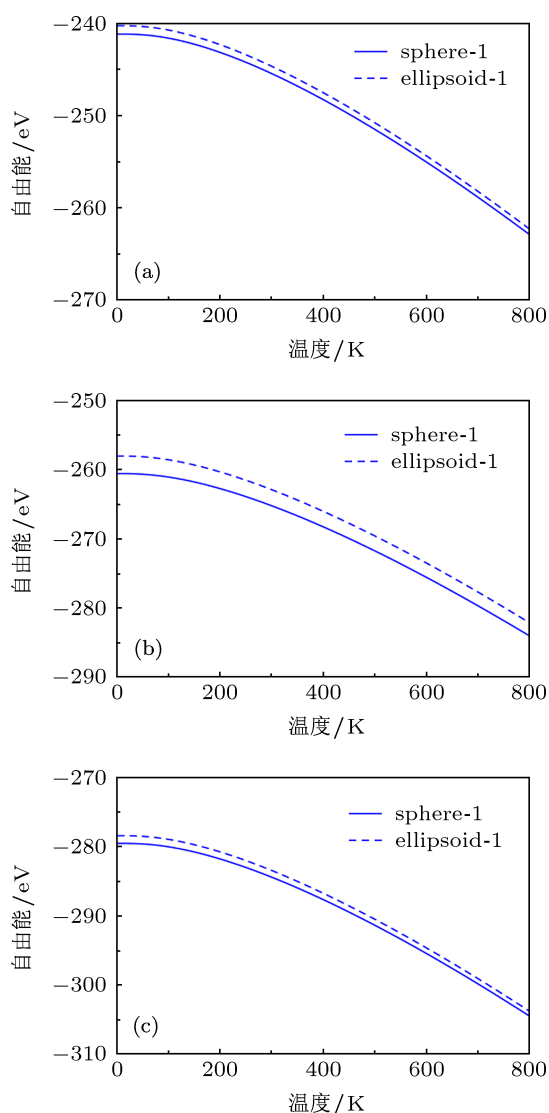


图 6 (a) Ge_{65} , (b) Ge_{70} , (c) Ge_{75} 中能量较低异构体的自由能随温度的变化关系曲线

3.2 Ge_{65} , Ge_{70} , Ge_{75} 的电子结构性质

除了结构特征外, 我们还对团簇的电子结构进行了简要的分析. 团簇的最高占据分子轨道 (HOMO) 与最低非占据分子轨道 (LUMO) 的能级差为团簇的带隙, 它能够在一定的程度上反映出团簇的化学稳定性, 于是, 我们计算了三种团簇能量较低的类型球形和类椭球形异构体的 HOMO-LUMO 带隙. 如表 3 所示, 随着团簇原子数目的增加, 体系的带隙逐渐减小, 显示出团簇的尺寸效应. 同时, 我们也注意到, 当团簇的尺寸从 65 增大到 75, 其带隙的变化量约为 0.3 eV. 因此从电子结构的角度看, 只有当锗团簇的尺寸很大时, 锗的体态电子结构特征才能展现.

表 3 Ge_{65} , Ge_{70} , Ge_{75} 类球形和类椭球形异构体中能量最低结构的 HOMO-LUMO 带隙 (带隙单位为 eV)

结构	Ge_{65}	Ge_{70}	Ge_{75}
sphere-1	1.118	0.974	0.938
ellipsoid-1	1.126	1.087	0.800

4 结论

本文结合锗的紧束缚势模型、压缩液态法与 GA 算法等对三种较大尺寸锗团簇 Ge_{65} , Ge_{70} , Ge_{75} 的稳定结构进行了大规模搜索, 提出若干个能量较低的候选结构, 然后采用第一性原理方法 (Siesta Gaussian 03) 进一步确定它们可能的基态构型. 通过计算发现, 这三种团簇各具有两种稳定的且能量相近 (能量差约为 10—40 meV/atom) 的异构体: 类球形与类椭球形, 这与实验上报的大尺寸团簇 Ge_n ($65 \leq n \leq 80$) 的结构特征相符合. 同时, 体系自由能随温度的变化关系表明, 在 0—800 K 范围内, 类球形异构体的稳定性一直高于类椭球形异构体的稳定性. 通过对这些可能的基态构型的结构特征进行分析, 发现这些构型中的四配位原子所占比例较大, 这就表明团簇中较多的原子倾向于与近邻原子形成类 sp^3 杂化, 从而稳定体系. 另外, 电子结构性质的计算显示出团簇的尺寸效应.

- [1] Liu Y Z, Luo C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 592 (in Chinese) [刘玉真, 罗成林 2004 物理学报 **53** 592]
- [2] Li Y L, Luo C L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2589 (in Chinese) [李延龄, 罗成林 2002 物理学报 **51** 2589]
- [3] Hao J A, Zheng H P 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1044 (in Chinese) [郝静安, 郑浩平 2004 物理学报 **53** 1044]
- [4] Yang J S, Li B X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6562 (in Chinese) [杨建宋, 李宝兴 2006 物理学报 **55** 6562]
- [5] Hunter J M, Fye J L, Jarrold M F, Bower J E 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2063
- [6] Ögüt S, Chelikowsky J R 1997 *Phys. Rev. B* **55** R4914
- [7] Bulusu S, Yoo S, Zeng X C 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 164305
- [8] Yoo S, Zeng X C 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 184309
- [9] Qin W, Lu W C, Zang Q J, Zhao L Z, Chen G J 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 214509
- [10] Qin W, Lu W C, Zhao L Z, Zang Q J, Chen G J 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 124507
- [11] Li P F, Pan B C 2012 *Journal of Physics: Condensed Matter* **24** 305802
- [12] Brodmeier T, Pretsch E 1994 *J. Computat. Chem.* **15** 588
- [13] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [14] Frisch M J 2004 *GAUSSIAN 03* (Revision C.02) Wallingford: Gaussian, inc.
- [15] Zhou R L, Zhao L Y, Pan B C 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 034108
- [16] Zhou R L, Pan B C 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 234302
- [17] Zhou R L, Pan B C, 2007 *Phys. Rev. B* **111** 5850
- [18] Pan B C, Wang C Z, Turner D E, Ho K M 1998 *Chem. Phys. Lett.* **292** 75

Stable structures of Ge₆₅, Ge₇₀, Ge₇₅ and their electronic properties

Li Peng-Fei¹⁾ Zhang Yan-Ge¹⁾ Lei Xue-Ling²⁾ Pan Bi-Cai^{1)†}

¹⁾ (Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

²⁾ (Department of Physics and Electronic, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

(Received 27 January 2013; revised manuscript received 28 March 2013)

Abstract

The low-lying candidates of Ge₆₅, Ge₇₀ and Ge₇₅ are extensively investigated through combining the tight-binding potential of germanium with two kinds of global minima search strategies: compressing liquid and genetic algorithm. Then, we perform accurate *ab initio* calculations to optimize the atomic structures of these low-lying candidates and identify the ground state structures. Our calculations predict that there exist two kinds of stable isomers characterizing the sphere- and ellipsoid-like structural features for each sized cluster, and the two kinds of isomers are energetically competitive. This is consistent with the observation for the large sized clusters Ge_n (65 ≤ n ≤ 80) in experiment. Meanwhile, we also briefly analyze the electronic properties of these three kinds of clusters.

Keywords: germanium clusters, tight-binding potential, genetic algorithm, compressing liquid

PACS: 36.40.-c, 31.15.aq, 87.55.kd

DOI: 10.7498/aps.62.143602

† Corresponding author. E-mail: bcpan@ustc.edu.cn