

Si 团簇的结构特性研究*

孙厚谦

(盐城工学院 基础部,江苏 盐城 224003)

摘要:采用由 M. Menon 等人的非正交紧束缚模型,结合遗传算法和分子动力学方法,对 $n = 2 - 20$ 的中小尺寸 Si 团簇的结构进行了优化,计算了团簇的束缚能 E_b 、平均配位数 CN 、裂化能 E_{frag} 、总能的二阶差分 $\Delta_2 E$ 、HOMO 和 LUMO 的能隙 E_g ,得出了随着团簇尺寸的增加,构型发生了近球形 - 长椭球形 - 近球形的转变、 $n = 4, 7, 10$ 等团簇具有较强稳定性,团簇中原子之间共价键性结合占支配地位等主要结论。所得的主要结论与已有的从头计算和实验结果相一致。

关键词:非正交紧束缚模型;最低能量结构

中图分类号:O561.1

文献标识码:A

文章编号:1671 - 532X(2003)04 - 0012 - 06

近年来,半导体 Si 团簇引起了人们浓厚的研究兴趣,这不仅来自于它们在基础研究中的重要地位,而且也由于它们在材料构成中作为基元的技术应用。人们采用各种精确程度的理论方法来研究 Si 团簇的结构和电子性质,最为可靠的方法当然是量子力学从头计算方法,可是其研究的尺寸相对较小,一般仅限于十几个原子,同时团簇的最低能量结构只能通过试探有限数量的原子构型来实现(见文献[1~2]),经验模型势无法反映其共价键性结合的特征,同从头计算的结果相差较大,而紧束缚总能模型既大大地减少了计算量,又能研究其共价键性结合的特征,近年来得到了广泛的应用。本文采用 M. Menon 等人建立的非正交紧束缚(NTB)总能模型^[3],结合遗传算法(GA)^[2,4]和分子动力学方法(MD)^[5],即用分子动力学方法进行局部优化,全局由 GA 控制,来获得 Si 团簇最低能量结构,由此计算了电子特性,所得结论与从头计算和实验结果有较好的符合性。

1 理论模型和计算方法

1.1 M. Menon 的 NTB 模型

在 M. Menon 等提出的 NTB 模型^[3]中,系统的总能 E_t 表示为:

$$E_t = E_{el} + E_{rep} + NE_0 \quad (1)$$

这里 N 为团簇的原子数, E_0 是为了拟合从头计算结果,对每个原子引入的固定能移, E_{rep} 为排斥能,以对势形式给出:

$$E_{rep} = \sum_i \sum_{j>i} \chi(r_{ij}) = \sum_i \sum_{j>i} \chi_0 e^{-4\alpha(r_{ij}-d_0)} \quad (2)$$

χ_0, α 为可调节参数, r_{ij} 为原子 i 和 j 之间的距离, d_0 为晶体中键长, E_{el} 为电子带结构能量,定义为所有占据态单电子能量的本征值的总和:

$$E_{el} = \sum_k^{occ} E_k \quad (3)$$

设 $\{\phi_a\}$ 是以团簇中不同原子为中心的一组非正交的原子轨道,我们则可将系统的变分波函数表示为:

$$\Psi_n = \sum_a c_a^n \phi_a \quad (4)$$

对 Si 原子, $\{\phi_a\}$ 取为 S, P_x, P_y, P_z 型,由此得久期方程:

$$\sum_j (H_{ij} - E_n S_{ij}) c_j^n = 0 \quad (5)$$

本征值 E_n 可以从

$$\det | H_{ij} - E S_{ij} | = 0$$

H_{ij}, S_{ij} 为哈密顿矩阵元和重叠矩阵元。

$H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j d^3 r, S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d^3 r$ 。采用矩阵形

* 收稿日期:2003 - 09 - 21

作者简介:孙厚谦(1954-)男,江苏盐城市人,盐城工学院教授。

式,方程 (5) 写成:

$$(H - E_n S) C^n = 0 \quad (7)$$

由 Cholesky 分解,有 $S = BB^T$, 本征值 E_n 可等价地
从

$$\det | B^{-1} H (B^T)^{-1} - E | = 0$$

得到。在 M. Menon 等提出的 NTB 模型中,通过下列方案将 H 和 S 参数化。正交的哈密顿参数 $V_{\lambda\lambda'\mu}$ 由

$$V_{\lambda\lambda'\mu}(r_{ij}) = V_{\lambda\lambda'\mu}(d_0) e^{-\alpha(r_{ij}-d_0)} \quad (8)$$

给出,其中 $\lambda = s, p$ 为原子轨道的角量子数, $\mu = \sigma, \pi$ 为原子之间的键类型, $V_{\lambda\lambda'\mu}(d_0)$ 取为 Harrison^[8] 给出的普适参数,由此:

$$S_{\lambda\lambda'\mu} = \frac{2V_{\lambda\lambda'\mu}}{k(\epsilon_\lambda + \epsilon_{\lambda'})} \quad (9)$$

其中 ϵ_λ 为在位轨道能量^[6], k 为非正交性系数

表 1 M. Menon 的 NTB 模型中有关参数

Table 1 The parameters in M. Menon's NTB model

ϵ_s (eV)	ϵ_p (eV)	$V_{ss\sigma}$ (eV)	$V_{sp\sigma}$ (eV)	$V_{pp\sigma}$ (eV)	$V_{ss\pi}$ (eV)	d_0 (Å)	α (Å ⁻¹)	K_0	$\chi\alpha$ (eV)	α (Å ⁻²)
-13.55	-6.52	-2.37	2.52	3.32	-1.07	2.36	1.62	1.7	0.41	2.5

与 E_{rep} 相应的力可由通常的求导数方法得到,与 E_{el} 相应的电子力可通过下列方法求得。求方程 (7) 的厄密共轭并由 H 和 S 的厄密性有

$$C^{n\dagger} (H - E_n S) = 0 \quad (13)$$

将方程 (7) 对 x 求导数得

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} (H - E_n S) \right] C^n + (H - E_n S) \frac{\partial}{\partial x} C^n = 0 \quad (14)$$

用 $C^{n\dagger}$ 乘以方程 14 并应用方程 13 有

$$C^{n\dagger} \left[\frac{\partial}{\partial x} (H - E_n S) \right] C^n = 0 \quad (15)$$

从上式得

$$\frac{\partial E_n}{\partial x} = \frac{C^{n\dagger} \left(\frac{\partial H}{\partial x} - E_n \frac{\partial S}{\partial x} \right) C^n}{C^{n\dagger} S C^n} \quad (16)$$

因为 C_n 是归一化的,所以 $C^{n\dagger} S C^n = 1$ 。

1.2 GA 和 MD

遗传算法^[6]和分子动力学结合模拟退火技术形成的算法^[7]是两种最为通用的优化方法。遗传算法是由达尔文进化论启发而形成的一种优化方法,适应范围很广。一个简单的遗传算法由 3 个基本算子构成:选择算子,杂交算子和变异算子。为得到给定尺寸团簇的基态构型,在随机产生的 p 个不同的构型(本工作中取 $p = 4$)组成的解群

$$K(r) = K_0 e^{-\alpha(r-d_0)^2} \quad (10)$$

K_0, σ 为待拟合的常数。这样按照 Slater - Koster^[8] 方案可以得到 V_{ij} 和重叠矩阵元 S_{ij} , 哈密顿矩阵元 H_{ij} 由

$$H_{ij} = V_{ij} \left(1 + \frac{1}{K} - S_2^2 \right) \quad (11)$$

给出,其中 $S_2 = \frac{(S_{ss\sigma} - 2\sqrt{3}S_{sp\sigma} - 3S_{pp\sigma})}{4}$ 为两个 sp^3 键轨道之间的非正交性,而对角元 H_{ii} 取为在位轨道能量(在表 1 中给出了有关参数)。为实施 MD 计算,必须求出原子之间的互相作用力。由系统的总能 E_t , 与原子坐标 x 相联系的力 F_x 为

$$F_x = - \frac{\partial E_t}{\partial x} \quad (12)$$

中,等几率地随机选取两个结构作为遗传的亲代,用杂交算子作用于亲代。注意到我们偶尔允许解群作无性繁殖,也就是从单个亲代直接拷贝。按照以能量为判据,优胜劣汰的原则,将子代团簇与亲代团簇相比较,淘汰 $p + 1$ 个构型中的一个,得到新的解群。对子代团簇偶尔也使用变异算子进行作用,从而维持解群的多样性。循环执行 3 个算子,使解群一代一代变化。在实际优化中,如果足够长的时间内没有新的能量更低的结构产生,即认为解群中能量最小的结构为该团簇的基态结构。分子动力学是把分子或团簇体系看作在势能面上质点的运动,通过求解与体系中每个原子相关的牛顿运动方程或薛定谔方程来获得体系结构与能量的时间演化关系。所谓模拟退火是基于这样的物理原理,当一个物理系统加热至一定的温度后,它的所有分子或原子在状态空间 D 中自由运动,随着温度的下降,它的分子或原子逐渐停留在不同的状态。当温度趋于零时,系统到达它的最低能量状态即基态结构。根据上述,则形成了分子动力学结合模拟退火技术的优化方法。两种优化方法相比较,遗传算法有很强的全局搜索能力,但计算速度慢于分子动力学方法,但分子动力学方法有可能陷入局域极小,而不能找到全局极小。基于上述,本文在优化 Si 团簇结构时,结合

遗传算法(GA)和分子动力学方法(MD),即用分子动力学方法进行局部优化,全局由GA控制。在进行分子动力学计算时,系统的实际温度按照

$$\frac{3}{2} N k_B T = E_k \quad (17)$$

决定, k_B 为玻尔兹曼常数, E_k 为系统热运动动能。为了模拟等温系综,在每一次积分后,都用因子 $(T_{\text{wanted}}/T_{\text{measured}})^{1/2} = (E_{k0}/E_k)^{1/2}$ 来变化分子速度的大小^[7], E_{k0} 和 E_k 分别是所要达到的和实际测得的动能。在积分时,采用“Velocity - Verlet”方法^[7]。

2 计算结果和讨论

采用上述的理论模型和计算方法,我们对 Si_n ($n = 2 \sim 20$) 团簇的结构进行了优化,得到了能量最低的结构,在此基础上,计算了每原子的平均束缚能 E_b (总能的负值),团簇的裂化能 E_{frag} , 总能的二阶差分 $\Delta_2 E$, 最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)的能隙 E_g , 团簇原子的平均配位数 C_N 。有关数据在表 2 中,并在图 1 ~ 图 6 中将这结果用图形表示出来。下面,我们从这些数据和图形出发进行讨论。

对 Si_2 , 我们所得的二聚体键长为 2.22\AA , $E_b = 1.55\text{ eV}$, 从头计算结果为 2.24\AA , $1.56\text{ eV}^{[1]}$ 。对 Si_3 , 我们所得的结构为具有 C_{2v} 对称性的等腰三角形,腰长为 2.24\AA , 底边长 2.78\AA , $E_b = 2.48\text{ eV}$, 从头计算所得的腰长为 2.179\AA , $E_b = 2.54\text{ eV}$ 。对 Si_4 , 我们所得的结构为具有 D_{2h} 对称性的平面菱形,较短的对角线长 2.38\AA , $E_b = 3.13\text{ eV}$, 从头计算所得结果为 2.303\AA , 3.17 eV 。对 Si_5 , 我们优化所得最低能量构型为具有 D_{3h} 对称性的压扁了的三角双锥,位于中部三角形的 3 个原子之间的距离为 3.24\AA , 两顶点原子之间的键长为 2.87\AA , 顶点原子和中部原子之间的键长为 2.38\AA , $E_b = 3.363\text{ eV}$, 从头计算的结果为 3.26\AA , 2.782\AA , 2.338\AA , 3.3 eV 。对 Si_6 , 我们得到了具有 C_{2v} 对称性的面戴帽的三角双锥结构, $E_b = 3.63\text{ eV}$, 同样与从头计算的结果相一致。对 Si_7 , 最低能量结构为具有 D_{3h} 对称性的五角双锥, $E_b = 3.82\text{ eV}$, 与从头计算的对应结果相同。我们得到的 Si_8 为 $E_b = 3.81\text{ eV}$ 的变形双戴帽八面体,与从头计算基本一致。对于 Si_9 , 从头计算得到了 3 个能量简并的异

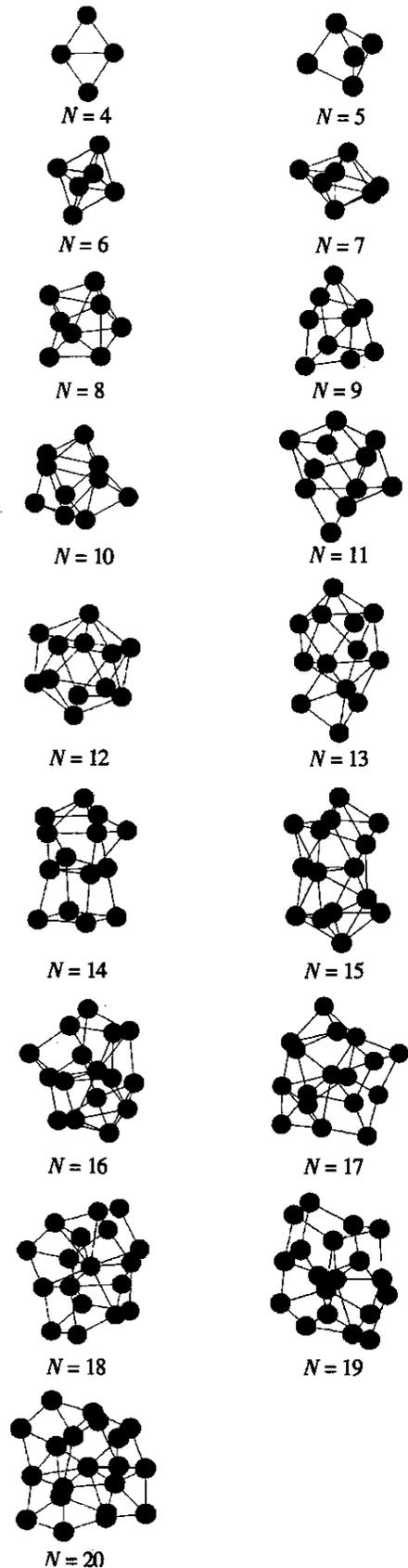


图 1 Si_n ($n = 4 \sim 20$) 的最低能量结构

Fig.1 The lowest energy configurations of Si_n ($n = 4 \sim 20$)

表 2 优化所得 Si_n ($n = 2 - 20$) 的结构, 束缚能 E_b /每原子 (eV), 裂化能 E_{frag} (eV), 总能的二阶差分 $\Delta_2 E$ (eV), 能隙 E_g (eV), 平均配位数 CN

Table 2 The calculated structures for Si_n ($n = 2 - 20$), binding energy per atom E_b (eV), fragmentation energy E_{frag} (eV), second difference of total energy $\Delta_2 E$ (eV), energy gap E_g , average coordination number CN

N	Geometry	E_b	E_{frag}	$\Delta_2 E$	E_g	CN
2	Dimer	1.55(1.56)			0.0	1.00
3	Isosceles triangle (C_{2v})	2.48(2.54)	-4.35	-0.74	0.86	2.00
4	Rhombus (D_{2h})	3.13(3.17)	-5.09	0.81	1.77	2.50
5	Trigonal bipyramid (D_{3h})	3.36(3.3)	-4.28	-0.71	1.49	2.40
6	Faced-capped trigonal bipyramid (C_{2v})	3.63(3.6)	-4.99	0.06	1.08	4.00
7	Bicapped pentagonal bipyramid (D_{5h})	3.82(3.8)	-4.93	1.20	1.44	4.29
8	Distorted bicapped octahedron	3.81(3.65)	-3.71	-1.04	1.07	4.00
9	Distorted tricapped octahedron	3.92	-4.77	0.02	1.67	3.56
10	Distorted tetracapped trigonal prism	4.00(3.82)	-4.76	0.98	1.65	4.20
11	Bicapped square antiprism with a face-capped atom	3.98	-3.77	-0.68	1.20	4.73
12	Distorted isosahedron	4.02	-4.46	0.50	1.12	4.18
13	Layered structure	4.01	-3.95	-1.17	1.60	4.00
14	Layered structure	4.09	-5.12	1.21	1.43	4.14
15	Layered structure	4.08	-3.91	-0.19	0.90	4.80
16	Layered structure	4.08	-4.10	-0.91	0.93	4.38
17	Compact near-spherical structure	4.14	-5.02	0.98	1.10	3.77
18	Compact near-spherical structure	4.13	-4.04	-1.21	0.99	3.78
19	Compact near-spherical structure	4.19	-5.24	1.16	1.01	3.58
20	Compact near-spherical structure	4.19	-4.08		0.69	3.70

1. 在 Geometry(结构)一栏中, 括号中给出的为有关团簇所具有的点群对称性。
2. 在 E_b 一栏中, 括号中给出的为 *ab initio* 计算的结果^[1]。

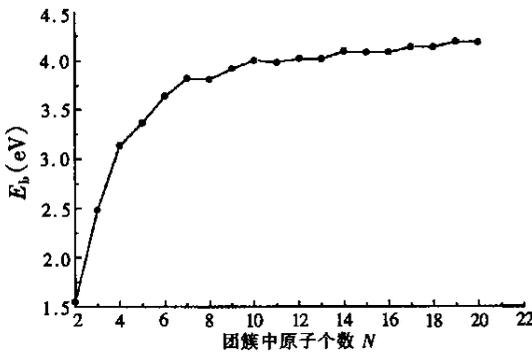


图 2 每原子的束缚能 E_b 随团簇大小的变化

Fig. 2 The binding energy per atom as a function of cluster size

构体: 具有 C_s 对称性的变形三戴帽八面体, C_{3v} 对称性的变形三戴帽三棱柱 (TTP), C_{2v} 对称性的堆砌的戴帽菱形, 本文的结果为其中的第一种, 且 $E_b = 3.92$ eV 也与从头计算结果相吻合。对于 Si_{10} , 我们得到了与从头计算相一致的严重变形的四戴帽三棱柱。计算所得的 Si_{11} 的结构为变形的

具有一个面戴帽原子的双帽四方反棱柱, Si_{12} 为变形的 20 面体, $Si_{13} - Si_{16}$ 为层状结构或长椭球结构, $Si_{17} - Si_{20}$ 则过渡到近球形结构。最后我们指出, 对于 $n = 3 - 10$ 的小团簇, 从头计算关于结构的结果已经在实验上得到证实^[1,9,10,11]。然而对于包含十几个以上原子的中等尺度团簇, 由于异构体数目的急剧增加, 从头计算很难准确地决定其基态结构, 同时实验上目前也是间接地推知其结构, 如离子流动实验^[2]。一般的结论是从 n 为十几到二十几, Si 团簇的结构发生了从长椭球形到近球形的转变。我们的计算结果与这一结论是一致的。另外从表 2 和图 2 可以看出, 在 $n = 2 - 6$ 范围, E_b 增长比较迅速, 在此以后, 则是缓慢地增加, 直到 $n = 20$, 仍远小于块体值 4.63 eV。

表 2 和图 3 中给出团簇平均配位数 CN 的变化情况。在计算时, 当两原子之间距离小于 2.8 \AA (约为块体值的 1.2 倍), 则认为它们为最近邻。从 CN 的变化, 我们可以得出结论, 即使在小尺寸

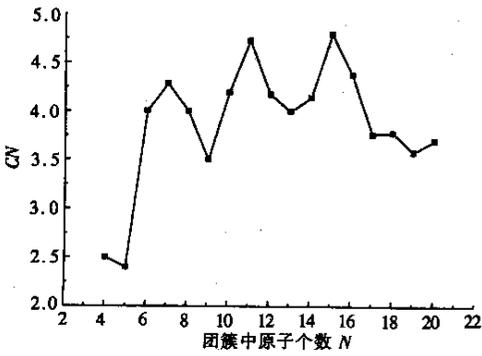


图 3 平均配位数 CN 随团簇大小的变化

Fig.3 The average coordination CN as a function of cluster size

团簇, Si 原子互相结合时趋向于形成共价键仍占支配性地位。Si 晶体是典型的共价键性晶体, 其原子配位数为 4, 其键有强烈的方向性。从 $n = 6 \sim 20$ 除 $n = 11, 15$ 外, 其平均配位数都是 4 左右, 如 Si_{12} 其尽管形成了 20 面体, 由于共价键方向性的作用导致其变形, CN 只有 4 左右, 而标准的 20 面体 CN 为 5。随着尺寸的增加, 在 $n = 6 \sim 20$ 的范围内, CN 还略有下降, 这表明团簇的配位数是振荡性地趋向于块体值 4。而对于过渡金属元素、碱金属元素、惰性元素形成的团簇, 在这个尺度范围内, 其平均配位数一般都为 7~8, 而它们对应的晶体原子一般具有较高的配位数。按照一般的理论, 小 Si 团簇原子之间的结合有时会表现出一定的金属性, 其主要特点是一些场点有较高的配位数。在我们所得的团簇结构中, 对于 $n = 11 \sim 20$, 确有个别场点具有较高的配位数, 这些场点可以说表现出一定的金属性, 然而正是这些场点的存在, 使其它表面原子与其形成共价键有了可能。即使对于很小尺寸的团簇, 共价键性结合占支配地位亦有体现。如 Si_4 形成拉长的平面菱形, 则是其原子间共价键性结合的反映, 其位于较长对角线的两个原子并不是最近邻, 而如过渡金属元素 4 个原子形成的团簇, 一般为正四面体结构。再如 Si_5 其中部三角形上的 3 个原子互相并不是最近邻, 而过渡金属元素 5 个原子形成的团簇, 一般亦为三角双锥结构, 但其中部 3 个原子是为最近邻的。

在表 2 和图 6 中我们给出了最高占据的分子轨道 (HOMO) 和最低未占据的分子轨道 (LUMO) 之间的能隙 E_g 随团簇大小的变化情况, 以及与块体的能隙 1.14 eV 比较。可清楚地看到, E_g 随团簇

大小变化发生振荡地改变, 但总的趋势是变小, 这反映了团簇原子之间结合性质的变化。为了比较团簇的相对稳定性, 我们计算了团簇的裂化能 E_{frag} 和总能二阶差分 $\Delta_2 E$, 在表 2 中给出, 并用图 (见图 4, 图 5) 表示出来。 $E_{frag} = E_i(n) - E_i(n-1)$ 表示添加一个原子到某一团簇上引起的能量变化, 即相邻原子的能量差, $\Delta_2 E = E_i(n+1) + E_i(n-1) - 2E_i(n)$ 。可看到当 $n = 4, 7, 10, 14, 17, 19$ 时, E_{frag} 的绝对值和 $\Delta_2 E$ 出现极大值, 这反映了这些团簇具有极强的稳定性。 $n = 4, 7, 10$ 的团簇具有较强的稳定性已在阴离子光电谱^[9]、Rayman^[10]、红外测量^[11]和离子流动实验^[2]中得到证实。在我们的计算中, 具较强稳定性的团簇都有较大的 HOMO 和 LUMO 能隙和束缚能 E_1 。

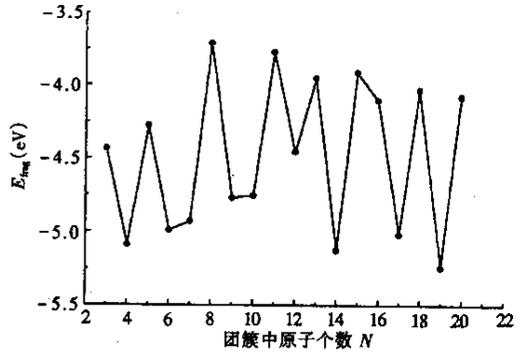


图 4 团簇的裂化能 E_{frag} 随团簇大小的变化

Fig.4 The fragmentation energy as a function of cluster size

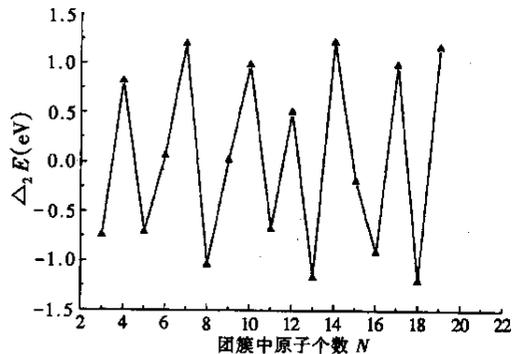


图 5 总能二阶差分 $\Delta_2 E$ 随团簇大小的变化

Fig.5 The second difference of total energy as a function of cluster size

3 结论

采用由 M. Menon 等人的非正交紧束缚模型, 结合遗传算法和分子动力学方法, 对 $n = 2 \sim 20$ 的中小尺寸 Si 团簇的结构进行了优化, 并计算了束

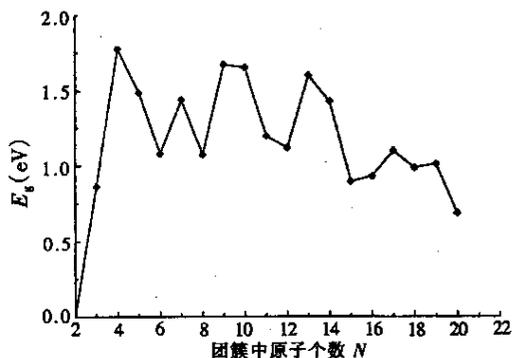
图 6 团簇的能隙 E_g 随团簇大小的变化

Fig.6 The energy gap as a function of cluster size

缚能 E_b 、平均配位数 CN 、团簇的裂化能 E_{frag} 、总能量的二阶差分 $\Delta_2 E$ 、HOMO 和 LUMO 的能隙 E_g ，得出了随着团簇尺寸的增加，团簇的构型发生了近球形 - 长椭球形 - 近球形的转变、 $n = 4, 7, 10$ 等团簇具有较强稳定性、团簇中原子之间共价键性结合占支配地位等主要结论。所得的主要结论与已有的从头计算和实验结果相一致。

参考文献：

- [1] Raghavachari K, Rohlfing C M. Bonding and stabilities of small silicon clusters: a theoretical study of $Si_7 - Si_{10}$ [J]. J. Chem. Phys. Lett. 1988 (89) 2219 - 2234.
- [2] Ho K M, Shvartsburg A A, Pan B, et al, Structures of medium - sized silicon cluster [J]. Nature. 1998, (392) 582 - 585.
- [3] Menon M, Subbaswamy K R. Nonorthogonal tight - binding molecular - dynamics study of silicon clusters [J]. Phys. Rev. B. 1993 (47) :12754 - 12759.
- [4] Transferable nonorthogonal tight - binding scheme for silicon [J], Phys. Rev. B. 1994 (50) :11577 - 11582.
- [5] Nonorthogonal tight - binding molecular - dynamics scheme for silicon with improved transferability [J]. 1997 (55) 9231 - 9234.
- [6] Deaven D M, Ho K M, Mo. Molecular geometry optimization with a genetic algorithm [J]. Phys. Rev. Lett. 1996 (75) , 288 - 291.
- [7] Hess S, Hoffmann in K H, Schreiber (Eds) M. Computational Physics [M]. Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
- [8] Harrison W A. Electronic Structure and Properties of Solid [M] San Francisco Freeman, 1980.
- [9] Arnold C C, Neumarck D M. Study of using threshold photodetachment (ZEKE) spectroscopy [J]. J. Chem. Phys. 1993 (99) , 3353 - 3362.
- [8] Honea E C. Reman spectra of size - selected silicon clusters and comparison with calculated structure [J]. Nature, 1993 (366) 42 - 44.
- [9] Li S, Van Zee R J, Weltner W Jr et al, $Si_3 - Si_7$ [J]. Experimental and theoretical infrared spectra, 1995 (243) 275 - 280.

The Study of Structural Properties for Si Clusters

SUN Hou-qian

(Department of Basic Science of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract : Using the nonorthogonal tight - binding scheme, combined with a genetic algorithm and a molecular - dynamics, obtain the geometry of the lowest energy for Si_n ($n = 2 - 20$) clusters, and calculate the binding energy E_b per atom, average coordination numbers CN , fragmentation energy E_{frag} , the second difference of total energy $\Delta_2 E$, the energy gap of HOMO and LUMO E_g , draw the following conclusions: as the increase of cluster size, the geometry 'near spherical - prolate - near spherical' transition occur, Si_n ($n = 4, 7, 10$) clusters are the most stable, the bonding between atoms are dominated by covalency. The conclusions are in good agreement with ab initio calculation and experiments.

Keywords : Nonorthogonal tight - binding scheme; the geometry of the lowest energy