

摘要

团簇的微观结构特点和奇异的物理化学性质为新材料的制造和发展开辟了又一条途径。对单组份硅团簇的研究表明：由于“悬挂键”的存在，纯硅团簇的稳定性比较差，而在其中掺入金属原子，可以提高硅团簇的稳定性、并能改善其性质，从而得到新的功能材料。因此，对金属掺杂硅团簇的研究具有重要的科学意义和实际应用价值。本文用密度泛函方法对 NbSi_n ($n=1\sim 12$)和 LaSi_n ($n=1\sim 6$)团簇的稳定性和电子结构特性进行了研究。主要工作概括如下：

1、通过GAUSS软件对 NbSi_n ($n=1\sim 12$)团簇的几何构型和稳定性、电子结构特性进行了研究。结果发现：平面和直线型结构的稳定性比立体结构低，在 $n\geq 3$ 以后，各相对最稳定结构都具有低的点群对称性；对最稳定构型分裂能的研究表明， NbSi_2 、 NbSi_7 、 NbSi_{10} 、 NbSi_{12} 团簇有相对较高的热力学稳定性；除了 NbSi_2 外，所有最稳定构型的HOMO-LUMO能隙均大于相同原子数目的纯硅团簇，而 NbSi 、 NbSi_4 、 NbSi_8 、 NbSi_{11} 团簇是其中化学稳定性相对较高的；最稳定构型中，Nb原子的电子净布局在 $n=1$ 和 2 时为正值，在 $n\geq 3$ 以后为负值，且随着 n 的增大呈减小趋势，表明在 $n=3$ 时电子的转移方向发生了改变，并且Nb原子得到的电子越来越多。 NbSi_n ($n=1\sim 12$)团簇的自旋磁矩主要来源于Nb原子的贡献。

2、利用ADF(Amsterdam density function)软件对 LaSi_n ($n=1\sim 6$)团簇进行计算研究，得到了一系列稳定的 LaSi_n ($n=1\sim 6$)团簇构型。这些构型中的最稳定结构和 Si_n ($n=2\sim 7$)团簇的最稳定构型有相似的结构框架，并且稳定性随着自旋多重度的增加而降低；和 Si_n ($n=3\sim 6$)团簇相比， LaSi_{n-1} 团簇的束缚能更高，其中 LaSi_2 和 LaSi_5 团簇的分裂能和束缚能相对较大，说明它们有较高的热力学稳定性。 LaSi_n ($n=1\sim 6$)团簇的HOMO-LUMO能隙都在 0.3eV 和 1.5eV 之间，并且 LaSi_n ($n=2\sim 6$)团簇的能隙远低于 Si_{n+1} 团簇。在 $n=2$ 、 5 时，HOMO-LUMO能隙较大，对应着相对较高的化学稳定性，这和热力学稳定性的结果一致。所有最稳定构型中La原子的电子净布局都是正值，并且随着硅原子的增多而增大，表明在 LaSi_n ($n=1\sim 6$)团簇中，电子是从La原子向Si原子转移的。

3、过渡金属Nb和稀土金属La插入 Si_n 团簇得到的新团簇表现出了截然不同的稳定性规律和电子结构特性。

Abstract

The micro-mechanism, anomalous physical and chemical properties of the atomic cluster have provided a way for producing and developing new material. The investigation of single-component silicon clusters show that big pure silicon cluster has lower stability because of the existence of dangling bonds, however, insert metallic impurity into silicon cluster is a good means to ameliorate this problem, therefore, investigating the cluster of metal adulterate silicon is very important in the value of application.

This article has discussed the stability and the electronic properties of the NbSi_n ($n=1\sim 12$) clusters and the LaSi_n ($n=1\sim 6$) clusters with the DFT. The main results and conclusions obtained in this thesis are summarized as follows:

1. The symmetry structure and stability and electronic properties of the NbSi_n ($n=1\sim 12$) clusters are investigated via the Gauss procedure. The result that the linear and planar structure has lower stability than the solid one was found, more over, all the most stable structures with $n \geq 3$ have lower symmetry. The most stable NbSi_n clusters with $n=2, 7, 10, 12$ have the higher fragmentation energies and responding the more thermodynamic stability correspondingly. The HOMO-LUMO gaps of all the most stable NbSi_n ($n=1\sim 12$) except for NbSi_2 clusters are bigger than that of the pure silicon clusters with the same number of atoms, there-into NbSi , NbSi_4 , NbSi_8 , NbSi_{11} clusters have the higher chemical stabilities correspondingly. The Mulliken atomic net population and nature population of Nb atom in the most stable symmetry structures are positive with $n=1$ and 2 and negative with $3 \leq n \leq 12$, and have the direction of decreasing with n in addition. Finally, the Nb atom have contributed much to the magnetism of every stable NbSi_n ($n=1\sim 12$) clusters.

2. The LaSi_n ($n=1\sim 6$) clusters were investigated via the ADF (Amsterdam density function) package, a series stable isomer were obtained, among these, the most stable structure have the similar frame structures with the most stable isomer of Si_n ($n=2\sim 7$) clusters, in addition, the stability decrease with the spin configuration. The most stable LaSi_{n-1} ($n=3\sim 6$) have the lower average bonding energies than that of

the Si_n clusters, there-into, LaSi_2 and LaSi_5 clusters have higher fragmentation energies as well as average bonding energies and LaSi_5 clusters have the bigger fragmentation energies correspondingly, which indicated that its have higher thermodynamic stability correspondingly. The HOMO-LUMO gaps of the most stable LaSi_n ($n=1\sim 6$) clusters are between 0.3eV and 1.5eV, LaSi_2 and LaSi_5 clusters have bigger HOMO-LUMO gaps corresponding the more chemical stabilities, which is consistent with the fragmentation and average bonding energies, more over, The HOMO-LUMO gaps of the most stable LaSi_n ($n=2\sim 6$) clusters are much smaller than that of Si_{n+1} clusters. Lastly the electronic population of La atom of the most stable LaSi_n ($n=2\sim 6$) clusters are positive, and that increase with the number of Si atom, which indicated that the electron are transferred from La atom to Si atoms.

3. The small clusters compose with Nb-Si and La-Si shows big difference in the stabilities and electronic properties.

西北大学学位论文知识产权声明书

本人完全了解学校有关保护知识产权的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属于西北大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版。本人允许论文被查阅和借阅。学校可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时，本人保证，毕业后结合学位论文研究课题再撰写的文章一律注明作者单位为西北大学。

保密论文待解密后适用本声明。

学位论文作者签名：赵晋峰 指导教师签名：侯琦

2005年6月1日

2005年6月8日

西北大学学位论文独创性声明

本人声明：所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得西北大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：赵晋峰

2005年6月1日

第一章 绪论

§ 1.1 团簇概述

团簇(Cluster)是由几个至上千个原子、分子或离子通过物理或化学结合力组成相对稳定的聚集体。团簇的空间尺度是几埃至几百埃的范围,其物理和化学性质随所含的原子数目而变化,许多性质既不同于单个原子分子,又不同于固体和液体,也不能用两者性质作简单的线性外延或内插来得到。因此,人们把团簇看成是介于原子分子与宏观固体之间的物质结构的新层次,是各种物质由原子分子向大块儿物质转变的过渡态,或者说,代表了凝聚态物质的初始状态。团簇的研究有助于我们认识大块儿凝聚物质的某些性质和规律。

团簇研究的基本问题是:弄清团簇如何由原子、分子一步一步发展而成,以及随着这种发展,团簇的结构和性质如何变化,当尺寸多大时发展成宏观固体。比如:当团簇尺寸小时,每增加一个原子,团簇的结构会发生很大的变化,即所谓的重构;当团簇尺寸增大到一定程度时,则变成大块儿固体的晶格结构,此时增加原子,除了表面原子存在驰豫外,团簇不再重组,其性质也不会发生显著改变。因此,知道某种物质从原子分子长成固体过程中团簇所具有的各种结构序列,是团簇研究的重要问题之一。

团簇科学处于多学科交叉的范畴,从原子分子物理、凝聚态物理、量子化学、表面物理和化学、材料科学甚至核物理学引入的概念和方法交织在一起,构成当前团簇研究的中心议题,并逐渐发展成一门介于原子分子物理和固体物理之间的新型科学。

对团簇的研究具有重大的意义。首先,团簇的研究将促进理论物理、计算物理和量子化学的发展。团簇是有限粒子构成的集合,其所含的粒子数目可多可少,这就为量子 and 经典理论研究多体问题提供了合适的研究对象;其次,团簇的微观结构特点和奇异的物理化学性质为制造和发展特殊性能的新材料开辟了途径,例如:团簇的红外吸收系数、电导特性和磁化率的异常变化,以及某些团簇的超导临界温度大幅提高等等。利用这些性质可研制新的敏感元件、储氢材料、磁性液体等等。

根据团簇中原子键合的类型和强度,大致可以将团簇分为六种类型,即范德

瓦尔斯团簇、分子团簇、氢键团簇、离子键团簇、共价键团簇和金属键团簇。它们的键合特点分别是弱静电作用、弱静电作用、电荷转移特征、静电作用、共价键结合和电子结合。根据团簇结构和性质随尺寸变化的趋势不同，还可以将团簇分为小团簇、中等尺寸团簇、和大团簇三个类型，其中小团簇的原子数目在2~20个之间，它的结构和性质随尺寸的改变而剧烈的变化，无法给出简单、平缓的尺寸依赖关系；中等尺寸团簇的原子数目在20~500之间，其结构基本上沿着确定的模式发展，其性质随尺寸的变化较为缓慢，但尺寸效应仍十分明显；大团簇的原子数目在500~ 10^7 之间，它已经具备体材料的结构和性质，但仍受到表面效应和量子尺寸效应的影响。

§ 1.2 碳团簇的研究及其发展

1.2.1 C_{60} 富勒烯的发现

上个世纪70年代末期，天体物理学家从宇宙尘埃中发现了碳团簇之后，立刻引起人们在地球上制备该团簇的兴趣。1984年Rohlfing E A 等人首先系统报道了碳团簇的幻数^[1]，发现当 $n < 30$ 时， n 为奇数的 C_n 比较稳定；当 $n > 30$ 时， n 为偶数的团簇比较稳定。1985年美国Rice大学的Smally R E和Carl R F等人发现，由60个碳原子组成的团簇特别稳定。他们首先将 C_{60} 命名为巴基敏斯特富勒烯，简称富勒烯或足球烯。认为这60个碳构成的团簇很可能像足球^[2]。这一结论后来被Kratschmer W和Hoffman^[3]从实验上得到证实。

现在 C_{60} 分子的结构已完全得到确认。它由二十面体截去十二个顶角而得，具有 I_h 对称性，它含有120个对称操作元素，是三维欧氏空间最大的有限群；碳原子占据的60个顶点，位于一个半径为0.355nm的球面上，该球面由12个五边形（五元环）和20个六边形（六元环）构成足球烯。它有48个可分辨的振动频率^[4]，其中10个为拉曼（Raman）激活的，4个为红外激活的，其电子结构中最高占据态是三重简并的，最低未占据态也是三重简并的，能隙为 1.9eV ^[5, 6]。

理论计算表明， C_{60} 固体是直接能隙半导体，在布里渊区X点处能隙 $E_{\text{gap}}=1.5\text{eV}$ ，比 C_{60} 分子的能隙要小^[8]。导带底电子的有效质量为 $1.3m_e$ ，价带顶轻空穴有效质量为 $1.5m_e$ ，重空穴为 $3.4m_e$ 。光电子谱（PES）研究表明^[9]，固体 C_{60} 的价带总宽度约为 23eV 。这点与金刚石和石墨相似，但成键特征很不相同。

金刚石为 sp^3 杂化，石墨为 sp^2 杂化，而 C_{60} 为 $sp^{2.28}$ 杂化及 $s^{0.09}p$ π 键。逆光电子谱（IPES）研究表明^[10]，固态 C_{60} 的空带的谱宽约为15eV，在费米面处为 p π 键特征，而远离处为 σ 键特征。

由 π 电子配对的分子和团簇构成的材料具有优良的非线性光学性质。 C_{60} 分子因具有这类特点而受到非线性光学研究人员的青睐，有可能使其成为集成非线性光学装置的理想材料。 C_{60} 固体本身是一种直接能隙半导体，它是继硅、锗、砷化镓之后的又一种新型半导体材料，利用它可望制出优良的电子器件。在 C_{60} 固体中掺入碱金属，形成的 C_{60} 超导体，其中 $Rb_3 C_{60}$ 和 $Cs_3 C_{60}$ 的转变温度分别达到29K和33K。而 $Rb_1 T_{12} C_{60}$ 的转变温度已经达到48K^[7]。在目前的有机物超导体中，它的转变温度最高，并且具有较大的临界电流和磁场，易加工成型，质轻等优点，有着广泛的应用前景。

另外，碳富勒烯家族中，除 C_{60} 和碳纳米管外，还有其它成员，比如 C_{70} ，它是一种椭球形结构。人们还对其它富勒烯结构进行了理论研究，并提出了 C_{28} ， C_{30} ， C_{50} ， C_{76} ， C_{82} ， C_{240} ， C_{540} 等富勒烯结构模型。

1.2.2 碳纳米管及碳纳米管束

1991年11月，日本的饭岛纯雄（Samio Iijima）^[11]宣布合成了一种新的针状的碳结构，直径为1nm~30nm，长度达1 μ m。这种碳针被人们称之为碳纳米管（carbon nano-tube），有时也称之为巴基管（Bucky tube）。这一发现再次成为继 C_{60} 之后团簇研究领域的又一重大发现。各种实验表明，碳纳米管的管壁是一种类似于石墨片的碳六边形网状结构，但有扭曲。每个碳与周围的三个碳原子相邻，通过 sp^2 杂化键结合。简单地说，碳纳米管可以看成是由石墨片卷成网状而形成的。哈佛大学的Zhang Z等人用扫描隧道显微镜（STM）研究碳纳米管^[12]，得到了碳纳米管的STM图像。Ge M等人在STM图像的基础上得到碳纳米管具有和石墨一样的晶格系数^[13]。1993年，Ruoff R S等用透射电子显微镜（TEM）研究碳纳米管时，发现了两个碳纳米管沿轴平行靠在一起的新结构^[14]，认为这是范德瓦尔斯力所致。他用多体相互作用模型的t-j模型通过理论计算证实了这种结构的存在是可能的。而且还会形成由多个碳纳米管组成束状结构--碳纳米管束的可能性，后来Wang X K等宣布合成了这一新结构^[15]，Song S N等人测量了碳纳米管

束的霍尔系数^[16]，碳纳米管束的直径可以达到15nm~30nm之间，长度可达200nm。这些进一步的研究工作使得单壁碳纳米管极有希望被作为一维量子导线广泛应用^[17,18]。

另外，人们还研究了碳纳米管的填充特性^[19]。Pederson W P等用模拟法研究了一段开口的碳纳米管，计算结果表明在碳纳米管中填充其它原子是可能的。之后，饭岛纯雄等又宣布在碳纳米管内填充进了铅元素^[20]。Seraphin S等直接用弧光放电法把其他物质填充进碳纳米管束^[21]。吉母孝义等把烯土元素组的碳化物填充进了碳纳米管^[22]。在碳纳米管中填进其它物质后，可将它看作是极细的导线。这种材料的研制成功，为超精细电子线路的制造开辟了道路。

§ 1.3 硅团簇及硅混合团簇的研究

众所周知，硅是微电子工业中最重要的半导体材料，随着器件小型化的进程加快，器件有可能达到原子团簇的尺度。另外，在理论上，团簇可以作为研究和理解固体表面及分子材料性质演化的基本单元^[23,24,25]。周期表中的许多元素都具有特殊的电子性质，这些性质对于发展现代微电子技术或光电子技术来说，是非常有用的。正是由于其重要的应用前景和理论价值，半导体团簇的研究引起了全世界理论和实验工作者的强烈兴趣，特别是，对中、小团簇的研究已成为当前团簇研究中极为活跃的领域之一。有相当多的研究团体做了小硅团簇，锗团簇及混合团簇的理论计算和实验研究，为发展新的具有特殊性质的半导体材料走出了成功的一步。目前人们已经发现多孔硅的可见光致发光性质，以及掺杂硅团簇表现出来的非线性光学性质，使其极有可能成为设计具有所需性能的光电子器件的有用的材料。

现在已经能够用时间分辨（time resolved）时间飞行质谱分析测量技术制备出中等大小的氢化硅团簇离子^[43]。实验研究的结果报道过一系列含有一个金属原子的氢化硅团簇，而特别成份的团簇是非氢化的。说明了它们可以作为团簇组装材料的稳定可调的模块。已有的关于中等尺寸（大小）的团簇（ $\text{Si}_{18}\sim\text{Si}_{41}$ ）的光致电离实验的报道^[46]，得到了关于 Si_n 团簇形状的关键性实验结果。在理论计算的帮助下，实验上已经制备出 Si_nM （ $\text{M}=\text{Cr},\text{Mo},\text{W}$ ）， Si_nF_m^- ， Ge_nF_m ， Ge_nCl^- 等二元团簇^[23,24,50,51,52]，Scherrer等人已经用时间飞行质谱法制备出了混合过渡金属

硅化物。并且用CASPT2法理论计算以及用测量激光吸收谱的方法给出了GuSi, AgSi及AuSi等双原子的电子态。

在理论上,过去几年里已对小硅团簇做了较为深入的研究^[34-38,48]。HoKM等人曾发表的文章讨论Si团簇的稳定性问题^[49]。基于密度函数近似,他们采用第一性原理分子动力学方法计算总能,用自动弛豫寻找总能极小点的办法研究了Si团簇的稳定结构,明确排除了稳定的十二面体Si₁₃团簇存在的可能性。顾秉林教授对一系列Ih群对称的Si团簇的电子结构和稳定性进行了计算研究。对其它对称性的混合小硅团簇的研究也得到了相近的结果,说明许多硅团簇的具有最大对称性的几何结构是不稳定的,趋向于畸变成对称性较低的稳定结构,也就是说在这种情况下最稳定的结构对应着最低对称性。表明Si团簇并不喜欢碳团簇那样的规则排列。另外,文献^[44]用常压下分子动力学的方法给出过Si₃₅H₃₆团簇的结构,在B3LYP/STO-3G水平上给出具有星状(star-like)Si₃₅团簇和被氢化之后的Si₃₅团簇的结构及电子性质,在HF/6-31G*水平上计算得到具有Th对称的Si₆₀是最佳结构。文献^[26,27,29-33]报道过对Si₆₀, C₆₀, MC₃₆, MSi₂₈, MC₂₀系统及Si₃₆富勒烯结构的理论计算。其中有一个模型建议Si₃₆是具有D_{6h}点群对称的球形笼结构,而这一结构利用LMTO方法被证实是不稳定几何构型^[49]。象碳富勒烯那样, Si₆₀亦是某些理论所关注的焦点^[45-47]。但与碳富勒烯笼不同,由于sp²杂化在硅中是很难被接受的,因而Si笼是不太稳定的。使硅笼团簇稳定的可能方法或许是像理论计算所建议的那样,在硅笼团簇的中心引入一个客体原子。另一方法是利用sp³四重配位硅原子或使硅笼团簇发生轻微畸变而使其稳定。最近的研究成果^[40-42]表明,在这一范围内的硅富勒烯结构的稳定也依赖于Si₅环和Si₆环的数目及其几何结构。总之, Si_n笼可能的分子结构及其衍生物是当前理论研究的一个目标。

过渡金属由于其特有的d壳层电子结构,在材料科学领域占有重要地位。特别是过渡金属与半导体混合团簇在微电子技术领域中的重要应用前景,引起了广大理论工作者的极大兴趣。对过渡金属-半导体混合团簇的结构、性质及化学键的本质进行系统的研究,一方面可以促进我们对相关半导体材料的结构和性质的理解,另一方面可为探索新的以混合团簇内禀性质为基础的微电子技术应用和合成新材料提供重要的思路和科学依据。例如:目前已经应用密度泛函法研究了CrSi_n(n=1~6)团簇,MSi₁₅(M=Cr、Mo、W)团簇^[51],并在杂化DFT-B3LYP水平下,

采用LanL2DZ基组或6-31++G (d,p) 基组考虑弥散函数, 对 $\text{Ge}_n\text{Cl}(n=1-6)$ 及 $\text{Ge}_n\text{Cl}(n=1-6)$ 团簇的几何构型做了优化, 进行频率分析, 给出了带有普遍性结论。这里的杂化B3LYP是Becke的杂化交换函数B3与Lee、Yang、Parr's (LYP) 的非局域函数的组合, 因为非局域效应非常重要且应加以考虑的效应。理论计算结果分析表明, $\text{CrSi}_n(n=1-6)$ 中的Cr原子的3d亚层就像个电子接收器, 影响着 Si_n 团簇主体的电子布居及化学成键性质。对 $\text{Ge}_n\text{Cl}(n=1-6)$ 及 $\text{Ge}_n\text{Cl}(n=1-6)$ 团簇, 计算得到了它的最稳定结构的几何参数。分裂能及HOMO- LUMO gap, Mulliken原子净布居, 重叠布居等。表明 $\text{Ge}_n\text{Cl}(n=1-6)$ 团簇的稳定性随n的增大而增大, 而且 $\text{Ge}_n\text{Cl}(n=1-6)$ 比 Ge_nCl 稳定。利用密度泛函方法对稀土金属掺入Si的团簇的研究是我们目前的主要工作, 其中 $\text{LaSi}_n (n=1-6)$ 团簇的研究是本文第四章的内容。

§ 1.4 有关团簇材料设计的量子化学计算方法

从原理上说通过量子力学理论及量子化学方法可以进行分子设计或材料设计^[53]。但是求解有关的量子力学方程却绝非易事。早在1929年量子力学奠基人之一狄拉克 (Dirac P A M) 就说过: “物理学的大部分和化学的全部问题的数学处理所需要的基本定律已经完全知道了, 困难只在于运用这些定律得到的方程太复杂了, 无法求解。”确实, 按当时人类的计算能力, 要通过解量子力学方程来严格地进行材料的理论设计是根本不可能的。但是, 经过70年许多物理学家、数学家和化学家的努力, 特别是借助计算技术的极大进步, 情况已经有了很大变化。量子化学的各个分支都得到了富有成果的应用^[54,55]。1998年诺贝尔化学奖授予两位量子化学家Walter Kohn (科恩) 和John Pople (波谱尔), 表彰他们在发展密度泛函理论和量子化学计算方法中作出的贡献。现在, 通过量子化学计算进行分子设计和材料设计已逐步成为可望亦可及的现实了。有关团簇材料设计的量子化学计算方法主要有:

1.4.1 从头算方法^[56]

通过严格求解由核及电子组成的多粒子体系的量子力学方程, 可以获得物质的结构和性能方面的信息, 但目前还不可能做到这一点。作为初步近似, 引进以下三个假设把问题简化。①非相对论近似, 即求解非相对论的薛定谔方程而不是

相对论性的狄拉克方程。②波恩-奥本海默 (Born-Oppenheimer) 绝热近似, 即假定电子和核的运动是相对独立的。由于核的质量比电子质量大几千倍到一万倍以上, 核的运动速度比电子慢的多, 因而在考察电子运动时, 在瞬间可以认为核是静止不动的, 即所谓固定核近似。这样就可以把体系的薛定谔方程分解为描述核运动状态的方程和描述电子运动状态的方程。在电子薛定谔方程中, 核的空间配置建立起约束电子运动的一种势场; 而在核薛定谔方程中, 处于不同状态的电子的总能量是核坐标的函数, 表现为约束核运动的一种势场。③单粒子近似或轨道近似, 即把体系中电子的电子运动看成是每个电子在其余电子的平均势场作用下运动, 从而把多电子的薛定谔方程简化为形式上的单电子方程。单电子方程的解即为单电子状态波函数, 通常称为分子轨道。由于体系中电子的数目很大, 电子的量子效应很突出, 其薛定谔方程的求解十分困难, 这一近似的简化是非常有用的。

所谓从头计算法, 在其起始阶段就是基于上述三个假设的求解电子薛定谔方程的方法, 又称为Hartree-Fock方法^[57]。取由分子轨道构成的单行列式函数为体系的波函数, 通过总能量对轨道变分求得单电子方程, 成为Hartree-Fock方程。Hartree-Fock方程还是很复杂的偏微分积分方程, 直接求解仍然十分困难。通常是将单电子波函数用基函数展开, 把Hartree-Fock方程转变为一组代数本征方程, 成为Hartree-Fock-Roothaan方程, 求解该代数方程即可得到单电子波函数用基函数展开的系数及其本征值。常用的基函数为Slater型函数 (Slater Type Orbitals, 简称STO) 或者高斯函数 (Gaussian Type Orbitals, 简称GTO)。当基组取得足够大 (完备基组) 时, Hartree-Fock-Roothaan方程的解即逼近Hartree-Fock方程的解。用Hartree-Fock方法计算得到的体系总能量达到实际值的99%以上, 说明上述三个假定是很好的近似。不过, 物理或化学过程及与其相联系的体系的性质只取决于不同状态下体系能量的差异, 其量值常常只有总能量的千分之几甚至万分之几以下。在总能量计算值的误差范围之内, 上述计算结果的精度可能不符合要求, 需要时可对上述近似做必要的校正, 即进行相对论效应校正 (考虑电子-振动相互作用) 和电子运动相关作用的校正。最后一种校正最难进行, 虽然有很多种理论处理方法 (组态相互作用、多体微扰理论、量子蒙特-卡洛方法等), 但计算量非常大 (与体系电子数目的4次方乃至6次方成正比), 很难用来处理大一些的

实际体系^[58]。

1.4.2 密度泛函理论方法^[59]

量子力学描述n粒子体系的波函数包含3n个坐标，相应的薛定谔方程是含3n个变量的偏微分方程，当n比较大时是非常复杂的。密度泛函理论用粒子密度而不是波函数来描述体系。不管粒子数目是多少，粒子密度分布只是三个变量的函数，用它来描述体系显然比波函数描述要简单的多，特别是在处理大的体系时，问题可以得到极大的简化。量子力学刚建立，Thomas和Fermi就试图建立密度泛函理论，但只取得很有限的成功。化学家在实验结果的分析中凭直觉选择电子密度分布函数来描述分子体系的状态，可以认为是经验的“密度泛函”方法，但没有严格的理论基础。1964年，Hohnberg 和Kohn证明了一个定理^[60]：体系基态的电子密度分布完全决定体系的性质，从而奠定了现在密度泛函理论的基础。如果能够找到密度函数满足的方程，密度泛函理论还是不能实际用来处理问题。

为了解决这一困难，1965年Kohn 和Sham 提出了Kohn-Sham方法^[61]。其基本方程原则上是精确的，只要知道精确的能量密度泛函形式，就可以列出方程求出密度分布函数。但由于目前只能采用近似的能量密度泛函公式，应用中的Kohn-Sham方法还只是一种近似的可以操作的方法。Kohn-Sham方法的计算量大体比从头计算法少很多，因而在大体系的量子化学计算中得到了广泛的应用。目前它最大的局限性有两点：一是由于还不知道精确的能量密度泛函形式，对计算结果的精度有限制，特别是不能像从头计算法那样有一种可以不断地提高计算精度的途径；二是还不能很好地严格处理与激发态有关的过程和性质。这些缺陷限制了它的应用范围。

密度泛函方法的主要理论依据有两点：（1）处于外场 $V(\mathbf{r})$ 中的相互作用的多电子系统，电子密度分布函数 $\rho(\mathbf{r})$ 是决定该系统基态物理性质的基本规律；（2）系统的能量是电子密度分布函数的泛函数，当电子密度分布处于系统的基态时，系统的能量泛函达到极小值，且等于基态的能量。密度泛函方法的中心问题是解如下的Kohn-Sham方程：

$$[-\nabla^2 + V_{KS}[\rho(\mathbf{r})]]\psi_i(\mathbf{r}) = E_i\psi_i(\mathbf{r})$$

式中:

$$V_{KS} = V(r) + \int \frac{\rho'(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho']}{\delta \rho(r)}$$

$E_{xc}[\rho]$ 为交换-相关能,而解Kohn-Sham方程关键就是选取合适的交换-相关能。局域密度近似(LDA)的基本思想是利用均匀电子气的密度函数 $\rho(r)$ 得到非均匀电子气的交换-关联泛函的具体形式,通过K-S方程和 V_{KS} 方程进行自洽计算。而广义梯度近似(GGA)是在对LDA的校正包括在二级梯度展开近似中,略去 $\rho_c(\vec{r}, \vec{r})$ 的Fourier变换中不真实的小波矢分量后得到的(详细的推导过程请见第二章)。在大部分情况下,GGA得到结果的误差要比LDA结果的误差小一些。

1.4.3 半经验量子化学方法^[62]

从头计算法和密度泛函理论方法,又统一称为第一性原理计算方法,因为是直接根据量子力学原理进行计算,不需要引进可以人为调整的(半)经验参数。量子化学发展的早期,由于极有限的计算能力,不可能在真正意义上求解多粒子体系薛定谔方程,不得不采用半经验方法,最著名的有休克尔近似、AM1方法等。半经验量子化学方法实质上是在量子力学理论框架下的一种插值方法:从量子力学代数本征方程出发,用比较简单的含参数的公式计算方程中的矩阵元;选择一组分子作为标样进行计算,通过计算结果与实验值的拟合来确定有关参数。用半经验方法进行计算,如果被计算的分子的结构或性质与标样分子接近,则一般可以获得相当可靠的近似结果。

随着计算能力的提高,从头算法和密度泛函理论方法不断发展,它们在量子化学计算中占有的份额也不断提高,半经验方法逐步退居次要地位,但仍然在发挥作用,因为对于实际化学问题中经常遇到的大的体系,从头算法或密度泛函理论方法计算仍然无法进行。当前常用的量子化学半经验方法有INDO、MINDO、MNDO、AM1、PM3等。经过对大量标样分子的计算,选择合适的半经验函数以及优选其中的参数,上述几种方法能给出相当可靠的计算结果。特别是有机分子体系,它常常很大,结构很复杂,但其中包含的化学键类型较少而且随环境变化而发生的变异比较小,因而有关参数有相对比较恒定的值,半经验量子化学方法的应用相当成功。

§ 1.5 所做工作和本文研究的意义

1.5.1 所做工作

本文的主要工作有两部分,一是对过Si掺杂过渡金属Nb的小团簇的稳定性和电子结构特性进行研究;二是对Si掺杂稀土金属La的小团簇的稳定性和电子结构特性的研究。主要有以下创新点:

1、首次利用密度泛函理论对 NbSi_n ($n=1\sim 12$)团簇进行了研究,得到了一系列稳定的构型,讨论了它们们的稳定性和几何构型,并研究了 n 取不同值时相对最稳定构型的分裂能、电子转移特性、HOMO-LUMO能隙以及磁性。

2、利用相对论密度泛函理论对 LaSi_n ($n=1\sim 6$)团簇进行研究,得到了一系列稳定的 LaSi_n 团簇,讨论了它的稳定性、几何构型,并研究了 n 取不同值时各最稳定构型的电子布居以及分裂能、束缚能和最高占据和最低未占据轨道的能隙等性质。

1.5.2 研究意义

本文主要对 NbSi_n ($n=1\sim 12$)团簇和 LaSi_n ($n=1\sim 6$)团簇进行了研究,揭示了这两种团簇的内部电子结构,并对其几何构型和稳定性进行了讨论;另外,研究团簇的主要目的主要是寻找新的功能材料,本文的研究对寻找新的功能材料有一定的理论指导意义。

参考文献:

[1] Rohlifing E A, Cox D M, Kaldor A, Production and characterization of supersonic carbon cluster beam, J. Chem. Phys. 1984, 81:3322.

[2] Kroto H W, Heath J R, O' Brien S C et al., C_{60} : Buckminster fullerence, Nature 1985,318:162.

[3] Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, et al., Solid C_{60} : a new form of carbon Nature,1990,347:354.

[4] Adoms G B, Page J B, Sankey O f ,et al., First principles quantum

-molecular-

dynamics study of the vibrations of icosahedral C_{60} , Phys. Rev. B 1991 44: 4052.

[5] Weaver J H, Martins J L, Komeda T Chen, et al., Electronic structure of solid C_{60} :

experiment and theory, phys. Rev. Lett.,1991,66:1741.

[6] Saito S and Oshiyama A, Cohesive mechanism and energy bands of solid C_{60} , Phys. Rev. Lett. 1991,66:2637.

[7] Heiney P A, Fischer J E, Mcghe A R, et al., Orientational ordering transition in solid C_{60} , Phys. Rev. Lett. 1991, 6:2911.

[8] Holczer K, Klein O, Huang S M, et al., Alkali-falleride superconductors: synthesis composition, and diamagnetic shielding, Science 1991, 252:252.

[9] Chen C T, et al., Electronic states and phase of $K_x C_{60}$ from photoemission and X- ray absorption spectroscopy, Nature,1991, 352:603.

[10] Jost M B, et al., Bond dispersion and empty electronic states in solid C_{60} : inverse photoemission with theory, Phys. Rev. B, 1991,44:1996.

[11] Knight W D, Clemenger K, de Heer W A, et al., Electronic shell structure and abundances of sodium clusters, Phys Rev Lett, 1984,52:2141.

[12] Zhang E and Lieber C M, Nanotube structure and electronic properties probed by scanning tunneling microscopy, Appl. Phys. Lett., 1993, 62:2792.

[13] Ge M and Sattler K Vapor-condensation generation and STM analysis of fullerence tubes, Science, 1993, 260:515.

[14] Ruoff R S, et al., Radial deformation of carbon nanotubes by Van der Waals forces Nature,1993, 364:514.

[15] Wang X K, et al., Growth and characterization of buckybundles, Appl. Phys. Lett. , 1993,62:1881.

[16] Wildoer J W G, Venema L C, Ringler A G, et al., Electronic. Struture of atomically resolved carbon nanotubes, Nature, 1998, 391:59.

[17] Tans S J, et al., Individual single-wall carbon nanotubes as quantur: wires, Nature 1997, 386:474.

- [18] Venema L C, et al Imaging electron wave functions of quantized energy level in carbon nanotubes, *Science*, 1999, 283:52.
- [19] Pederson M R, et al Nanocapillarity in fullerence tubes, *Phys.Rev.Lett*, 1992,69: 2689.
- [20] Ajayan P M, Iijima S, Capillarity induced filling of carbon nanotubes, *Nature* 1993,361:333.
- [21] Seraphin S, et al ,Selective encapsulation of the carbides of yttrium and titanium into carbon nanoclusters, *Appl. Phys. Lett.*,1993,63:2073.
- [22] Marakame Y, Yosida Y, Fall Metting, *Phys. Soc. Jpn.*,1993, 2:415
- [23] M.C.Piaueras, R.Crespo, E.Orti, F.Tomas, *Synth.Met.*, 1993,61:155.
- [24] S.Nagase, *Pure. Appl. Chem.*,65 (1993) 675.
- [25] C.Zybill, *Angew, Chem., Int. Ed. Engl.* ,31(1992)173
- [26] J.G.Han, F.Hagelberg, *J.Mol. Str., (THEOCHEM)*, 549(2001)165.
- [27] Z.Chen, H.Jiao,A.Hirsch,W.Thiel, *J.Org. Chem.*, 66(2001)3380.
- [28] J.G.Han, C.Xiao, F.Hagelberg, *Pecent Advancedcl of Computational Chemistry,(in Press)*.
- [29] L.Tarker, *J.Mol. Str., (THEOCHEM)*, 545(2001)151.
- [30] K.Jackson, B.Nellermoe, *Chem. Phys. Lett.*, 254(1996)249.
- [31] Z. Yang,G.Wang,Z.Shang, et al., *J.Mol.Str., (THEOCHEM)* 549(2001)243.
- [32] K.A.Jackson, E.Kaxiras, M.R.Pederson, *Phys. Rev. Lett.*, 213(1993)590.
- [33] H. F. Jarrold, *Science*,1085(1991)251.
- [34] J G Han, F Hagelberg, *Chem.Phys.*, 263(2001)255.
- [35] J G Han, *Chem. Phys.*, (submitted).
- [36] K D Rinnen, M L Mandich, *Phys. Rev. Lett.*,69(1992)1823.
- [37] M F Jarrold, V A Constant, *Phys. Rev. Lett.*, 69(1991)2994.
- [38] F Hagelberg, J Lesgcgynski, V Murashov, *J.Mol.Str.(THEO CHEM)*, 454(1998)209.
- [39] B X Li, P L Cao, X Y Zhou, *Phys.Lett., A*,288(2001)41.
- [40] L Turker, *J Mol Str(Theochem)*,548(2001)185.
- [41] A H Jubert, R Pisdieg, G L Estoi, F Ruerlte, *J.Mol, Str.(TheoChem)*,

465(1999)111.

[42] B X Li, P L Cao, D L Quc, *Phys.Lett.*, 328(2000)409.

[43] H Hiura, T Kanayama, *Chem. Phys. Lett.*,328(2000)409.

[44] R Martonak, C Molteni, M Parrinello, *Compt. Mat. Sci.*, 20(2001)293.

[45] J Lesgcynski, I Janov, *J. Chem. Phys.A*, 103(1999)396.

[46] Z Slanina, S L Lee, K Kobayashi, S Nagase, *J.Mol.*

str.(TheoChem),312(1994)175.

[47] M G Voronkov, *Adv. In Organosilicon Chem.*,1985.

[48] Gu B L, Li Z Q, Zhu J L, *Electronic Structure of Small Icosahedral Silicon Clusters. J.Phys.Condens Matter*,1993,5:5255.

[49] Ho K M, Shvartsbarg A A, Pan Bica,et al., *Structures of medium-sized silicon cluster Nature*,1998,392:582.

[50] J G Han, *Chem. Phys. Lett.*, 324(2000)143.

[51] J G Han, *J.Mol. Struct. (Theochem)*491(1999)41.

[52] J G Han, Y Y Shi, *Chem. Phys.*,266(2001)33.

[53] Mc Wenny R, *Method of molecular quantum mechanics(2nd Ed)*, London: Academic Press,1992.

[54] Wilson E K. *Theoretical chemistry expands and diversifies across chemical disciplines. Chemical & Engineering News*,1996,74 (34):35~38.

[55] Krieger J H. *Computational chemical impact, new developments in underlying soft-ware propel technology into activities spanning discovery cycle Chemical & Engineering News*,1997 75(19):30~40.

[56] 徐光宪, 黎乐民, 王德民, *量子化学——基本原理和从头计算法* (中册)。北京: 科学出版社, 1985.

[57] Hehre W J, Radom L, Schleyer P v R, et al., *Ab initio molecular orbital theory*. New york: John Wiley & Sons,1996.

[58] Schleyer P v R. *Encyclopaedia of computational chemistry*. New york: John Wiley & Sons,1998

[59] Parr R G, Yang W, *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford: Oxford Science,1989

- [60] Hohnberg P, Kohn W, Inhomogeneous electron gas. Rev. B,1964,136:864~871.
- [61] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev. A, 1965, 140:1133~1138.
- [62] Pople J A, Beveridge D L. Approximate molecular orbital theory. New York: Mc Graw-Hill,1970.

第二章 密度泛函理论基础

§ 2.1 引言

密度泛函理论使得复杂的N电子波函数 $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ 及其对应的薛定谔方程转化为简单的电子密度函数 $\rho(\vec{r})$ 及其对应的计算体系。它为化学和固体物理中的电子结构计算提供了一种新的途径。在核处于静态的假设下,原则上这个理论可以准确的预言原子、分子和固体基态的能量和电子自旋密度、键长、键角等。

密度泛函理论已有长久的历史。1927年Thomas和Fermi首先提出了适用于原子的理论,得到一个以电子密度表示的能量表达式。在过去的许多年中,不少人对Thomas和Fermi的理论作了很多的修正和改进,但用于分子仍然失败。因此这种方法被认为是一种过于简单的模型,对原子、分子和固体的定量预测没有多大实际的重要性。然而,这种状况随着Hohenberg和Kohn1964年里程碑式论文的发表而改变了。他们提出了严格的密度泛函理论,对于基态,Thomas-Fermi模型是该严格理论的一个近似。

但是,密度泛函理论在1964年仍然被看作一个模型,距离实际应用还很远。又经过了许多学者二十几年的工作,才逐渐为广大学者所接受。1964年后,Kohn-Sham, Parr, Perdew, Yang, Ellis, Levy, Becke, Langreth等学者作了大量工作,发展和建立了局域自旋密度近似(LSD)、广义梯度近似(GGA)、加权密度近似(WDA)、轨道函数近似和杂化近似等方法,在化学和固体物质的电子结构计算中得到广泛的应用并得到了很好的结果,如对 $\text{Cr}(\text{Co})_6$, $\text{V}(\text{Co})_6$ 的计算达到可与从头计算媲美的效果。80年代起密度泛函理论获得了迅速的发展和應用。1989年Parr和杨伟涛的《原子和分子中的密度泛函理论》专著出版,其中收录参考文献600余篇。1994年Ellis和Perdew的《分子、原子簇和固体的密度泛函理论》专著出版,其中收录参考文献700余篇。1991年在法国蒙顿召开的第7届国际量子化学会议上密度泛函理论设有专题大会报告,进行学术交流;1994年在捷克首都布拉格召开的第8届国际量子化学会议上,涉及到密度泛函理论及应用的论文大约占总论文数的30%左右;1997年在美国亚特兰大召开的第9届国际量子化学会议上,密度泛函理论及其应用为一个卫星会议的内容,在美国Duke大学召开,

全世界同行学者有200人到会。Parr, Perdew, Yang等学者作了大会发言, Kohn在宴会上作了2小时的发言, 与会学者对密度泛函理论的发展前景进行了讨论。在1997年6月7日晚上的讨论会上一致认为GGA是目前较好的方法。下面分别依次介绍Thomas-Fermi模型和Hohenberg-Kohn定理及各种近似方法。

§ 2.2 Thomas-Fermi 模型

1927年Thomas和Fermi^[1-4]认识到统计方法可用于近似地表示原子中电子分布, 提出假设: 在电子运动的六维相空间中, 每个 h^3 体积元中都均匀分布着2种电子, 并且由原子核电荷和电子分布确定一个有效势场。电子密度的Thomas-Fermi公式可以由上述假设获得。

将相空间分为许多小的立方体(单胞), 其边长为 l , 体积 $\Delta V = l^3$, 每一个单胞都会有一定数目 ΔN 的电子(对于不同单胞这个数目可以不同), 并且我们假设每一个单胞中电子的行为如同0 K(绝对零度)时的独立费米子, 这些单胞也是相互独立无关的。

处于三维无限势阱中粒子的能级由下式给出:

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2}{8ml^2} R^2 \quad (2.2.1)$$

这里 $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$, 第二个等式定义了 R 。对于高量子数, 即对于大的 R , 能量低于 ε 的分立能级的数目, 可以近似的用在空间 (n_x, n_y, n_z) 中一个半径为 R 的球体中一个八分之一体积来表示, 其数值为

$$\phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2 \varepsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.2.2)$$

于是处于 ε 和 $\varepsilon + \delta\varepsilon$ 之间的能级数目为

$$g(\varepsilon)\Delta\varepsilon = \Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon) = \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \delta\varepsilon + O((\delta\varepsilon)^2) \quad (2.2.3)$$

这里 $g(\varepsilon)$ 是能量 ε 处的态密度。

要计算有 ΔN 个电子的单胞的总能量, 我们需要知道能量 ε 状态被电子占据的几率, 记为 $f(\varepsilon)$, 它是Fermi-Dirac分布

$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)}} \quad (2.2.4)$$

0 K时, 上式变为阶梯函数

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1, & \epsilon < \epsilon_F \\ 0, & \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad \text{当 } \beta \rightarrow \infty \quad (2.2.5)$$

这里 ϵ_F 是费米能级, 所有能级低于 ϵ_F 的状态都被占据, 而能量高于 ϵ_F 的状态都未被占据。费米能级 ϵ_F 是化学势 μ 在绝对零度时的极限值。

对来自不同能量状态的贡献求和, 可以求得一个单胞中的电子总能

$$\Delta E = 2 \int \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} l^3 \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon = \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} l^3 \epsilon_F^{5/2} \quad (2.2.6)$$

这里引入因子2是因为每个能级都是双占据的, 即一个 α 自旋电子, 一个 β 自旋电子。费米能级通过下式与该单胞中的电子数目相联系,

$$\Delta N = 2 \int f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} l^3 \epsilon_F^{3/2} \quad (2.2.7)$$

利用(2.2.7)式把 ϵ_F 从(2.2.6)式中消去, 得到

$$\Delta E = \frac{3}{5} \Delta N \epsilon_F = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3}\right)^{5/3} \quad (2.2.8)$$

这个推导可以在McQuarrie的书^[9]中找到。对于空间中的每个单胞, 方程(2.2.8)给出总动能和电子密度 $\rho = \Delta N/l^3 = \Delta N/\Delta V$ 的关系式(注意对不同的单胞会有不同的 ρ 值)。对所有单胞的贡献求和, 得到总的动能(原子单位)为

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r}, C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871 \quad (2.2.9)$$

这里已令 $\Delta V \rightarrow 0$, $\rho = \Delta N/\Delta V = \rho(\vec{r})$ 取有限值, 求和变为求积分得到上式。这就是著名的Thomas-Fermi动能泛函, 是以电子密度 $\rho(\vec{r})$ 表示的电子动能近似表达式, 而严格的动能 E_k 可以一阶密度矩阵 $\rho_1(\vec{r}', \vec{r})$ 表示:

$$E_k = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 \rho_1(\vec{r}', \vec{r}) \right]_{\vec{r}' = \vec{r}} d\vec{r} \quad (2.2.10)$$

如果仅考虑电子-核吸引和电子-电子排斥的经典静电作用能, 可以得到一个

以电子密度表示的原子能量表达式

$$E_{TF}[\rho(r)] = C_F \int \rho^{2/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.2.11)$$

这就是原子的Thomas-Fermi理论中的能量泛函, 对于分子第二项要作适当的修改。

当原子基态电子密度使能量函数ETF[$\rho(\vec{r})$]取最小值, 并满足如下限制条件时,

$$N = N[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.2.12)$$

这里N是原子中的总电子数, 可以通过Lagrange乘子法来引入这一限制, 则基态电子密度必定满足变分原理

$$\delta\{E_{TF}[\rho] - \mu_{TF}(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N)\} = 0 \quad (2.2.13)$$

由此得到Euler-Lagrange方程

$$\mu_{TF} = \frac{\delta E_{TF}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{5}{3} C_F \rho^{1/3}(\vec{r}) - \varphi(\vec{r}) \quad (2.2.14)$$

这里 $\varphi(r)$ 是由原子核和整个电子分布在 \vec{r} 处产生的静电势

$$\varphi(r) = \frac{Z}{r} - \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \quad (2.2.15)$$

结合限制条件(2.2.12), 可以对方程(2.2.14)求解, 得到的电子密度可以代入方程(2.2.11)得到总能量。这就是原子的Thomas-Fermi理论。

§ 2.3 Hohenberg-Kohn定理^[6,7]

由量子力学知道, 由哈密顿H描述的电子体系基态能量和基态波函数都可由能量泛函 $E[\Psi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle$ 取最小只来决定, 而对于N电子体系, 外部势能V(r)完全确定了哈密顿H, 因此N和V(\vec{r})决定了体系基态的所有性质。

Hohenberg和Kohn提出两个定理, 表明可用电子密度 $\rho(\vec{r})$ 代替N和V(\vec{r})

作为基本变量确定体系基态的性质（这里只考虑非简并态）。Hohenberg-Kohn第一定理的表述为：外势 $V(\vec{r})$ 可由基态电子密度 $\rho(\vec{r})$ 加上一个无关紧要的基态波函数 f 进而确定体系所有其它性质。注意到 $V(\vec{r})$ 并不仅限于库仑势。这个定理的证明很简单，只要利用基态能量极小原理。考虑 N 电子体系非简并基态的电子密度

$\rho(\vec{r})$ 。通过简单的积分式

$$\int \rho(\vec{r}) d\tau = N \quad (2.3.1)$$

它确定了 N ，也确定了 $V(\vec{r})$ 从而确定所有性质。因为，对于两个相差不是一个常数的两个外势 V 和 V' ，有两个不同的哈密顿 H 和 H' ，并给出不同的归一化基态波函数 Ψ 和 Ψ' 。取 Ψ' 作为 H 的尝试波函数，利用下式

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad (2.3.2)$$

则可有

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = E_0' + \int \rho'(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.3.3)$$

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi' \rangle = E_0' - \int \rho(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.3.4)$$

这里 E_0 和 E_0' 分别为 H 和 H' 的基态能量。将(2.3.3)和(2.3.4)两式相加，如果 Ψ 和 Ψ' 给出同样的基态密度，即 $\rho(\vec{r}) = \rho'(\vec{r})$ ，就会得到 $E_0 + E_0' < E_0' + E_0$ ，这是一个矛盾的结果，是不可能的。所以两个不同的 V 不能给出相同的基态密度 ρ 。

这样， ρ 就确定了 N 和 V 及基态的所有性质，例如动能 $T[\rho]$ 、势能 $V[\rho]$ 及总能 $E[\rho]$ 。在(2.3.5)式中，将 E 写成 E_V 以明确表示其依赖于 V ：

$$E_V[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \quad (2.3.5)$$

$$\text{这里} \quad F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.3.6)$$

$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{非经典项}$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

这里 $J[\rho]$ 是经典电子排斥势能，非经典项是一个难以理解而又非常重要的量，其中交换-相关能是主要部分。

Hohenberg-Kohn第二定理提供了能量变分原理，即：对一个尝试密

$$\tilde{\rho}(\vec{r}), \tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0 \text{ 且 } \int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N, \quad E_0 \leq E_V[\tilde{\rho}] \quad (2.3.7)$$

这里 $E_V[\tilde{\rho}]$ 是(2.3.5)式的能量泛涵。类似于波函数的变分原理(2.3.2)，它提供了Thomas-Fermi理论中变分原理的判据，其中的 $E_{TF}[\tilde{\rho}]$ 是 $E[\rho]$ 的一个近似。要证明这个定理，只要注意到前面的定理保证了 $\tilde{\rho}$ 可以确定自己的 $\tilde{\Psi}$ ，它可以作为具有外势 $V(\vec{r})$ 问题的尝试波函数。这样

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E_V[\tilde{\rho}] \geq E_V[\rho] \quad (2.3.8)$$

定理证毕。假设 $E_V[\rho]$ 可微，变分原理(2.3.7)要求基态密度满足稳态原理，

$$\delta \{ E_V[\rho] - \mu \{ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \} \} = 0 \quad (2.3.9)$$

它给出Euler-Lagrange方程

$$\mu = \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = V(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.3.10)$$

μ 是化学势。如果我们知道精确的 $F_{HK}[\rho]$ ，那么(2.3.9)就给出基态电子密度的精确方程。注意 $F_{HK}[\rho]$ 按(2.3.6)的定义与外势 $V(\vec{r})$ 无关，这意味着 $F_{HK}[\rho]$ 是 $\rho(\vec{r})$ 的一个普适性泛涵。一旦我们有了它的明确形式(近似的或准确的) $F_{HK}[\rho]$ ，就可以将这种方法应用于任何体系。因此(2.3.10)方程就是密度泛涵理论的基本方程。

实施密度泛涵理论的准确计算远非易事，因为难于得到 $F_{HK}[\rho]$ 的明确形式。这里只是想强调确实存在一个精确的理论，作为波动力学的一种新的描述方式，

电子密度而且仅仅是电子密度起着关键性的作用。

§ 2.4 精确的密度泛函理论^[8,9]

上一节证明了基态电子密度唯一地确定了基态性质，特别是基态能量。现在我们进行更细致的讨论，进一步说明精确的密度泛函理论。

根据Hohenberg-Kohn定理和Kohn-Sham^[7]方法，电子处于与自旋有关外势 $V_o(\vec{r})$ 中时，体系基态能量是：

$$E_s[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = T_s[\rho \uparrow, \rho \downarrow] + \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \rho_{\sigma}(\vec{r}) V_o(\vec{r}) + \int J[\rho] + E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (2.4.1)$$

这里 $\rho \uparrow$ 和 $\rho \downarrow$ 是自旋向上和自旋向下电子的基态密度， $\rho = \rho \uparrow + \rho \downarrow$ 是总电子密度。

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') / |\vec{r} - \vec{r}'| \quad (2.4.2)$$

是静电排斥能。 $E_{xc} = E_x + E_c$ 是交换-相关能。非相互作用体系动能 T_x 和电子密度由Kohn-Sham轨道构造：

$$T_s[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \sum_{\sigma\sigma'} f_{\sigma\sigma'} \left\langle \psi_{\sigma\sigma} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_{\sigma\sigma} \right\rangle \quad (2.4.3)$$

$$\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{\sigma\sigma'} f_{\sigma\sigma'} |\psi_{\sigma\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (2.4.4)$$

这些轨道是自洽的单电子薛定鄂方程的解

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_o(\vec{r}) + u([\rho]; \vec{r}) + V_{xc}^{\sigma}([\rho \uparrow, \rho \downarrow]; \vec{r}) \right] \psi_{\sigma\sigma}(\vec{r}) = \epsilon_{\sigma\sigma} \psi_{\sigma\sigma}(\vec{r}) \quad (2.4.5)$$

这里

$$u([\rho]; \vec{r}) = \delta J[\rho] / \delta \rho(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') / |\vec{r} - \vec{r}'| \quad (2.4.6)$$

$$V_{xc}^{\sigma}([\rho \uparrow, \rho \downarrow]; \vec{r}) = \delta E_{xc} / \delta \rho_{\sigma}(\vec{r}) \quad (2.4.7)$$

如果实际体系的基态自旋密度就是方程(2.4.4)表示的处于外势中的非相互作用体系的基态自旋密度，则占据数为：

$$f_{ao} = \theta(\mu - \varepsilon_{ao}) = \begin{cases} 1 & (\varepsilon_{ao} < \mu) \\ 0 & (\varepsilon_{ao} > \mu) \end{cases} \quad (2.4.8)$$

交换能和相关能为:

$$E_x = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \int d\vec{r}' \rho_x(\vec{r}, \vec{r}') / |\vec{r}' - \vec{r}| \quad (2.4.9)$$

$$E_c = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \int d\vec{r}' \rho_c(\vec{r}, \vec{r}') / |\vec{r}' - \vec{r}| \quad (2.4.10)$$

这里 $\rho_x(\vec{r}, \vec{r}')$ 是位于 \vec{r} 的电子附近 \vec{r}' 处交换的密度

$$\rho_x(\vec{r}, \vec{r}') \leq 0 \quad (2.4.11)$$

$$\int d\vec{r}' \rho_x(\vec{r}, \vec{r}') = -1 \quad (2.4.12)$$

ρ_c 是相关穴密度

$$\int d\vec{r}' \rho_c(\vec{r}, \vec{r}') = 0 \quad (2.4.13)$$

相关穴是一系列电子之间相互作用为 $\lambda/|\vec{r}' - \vec{r}|$ 的体系对 λ 求平均的结果^[10], λ 处于 0 到 1 之间。自旋密度 $\rho \uparrow(\vec{r})$ 和 $\rho \downarrow(\vec{r})$ 与 λ 无关。

$\rho_x(\vec{r}, \vec{r}')$ 的短程值或 $|\vec{r}' - \vec{r}| \rightarrow 0$ 的值^[11] 及歧点相同。并且, ρ_c 的短程值及歧点仅来自于自旋反平行电子间的相关。对于均匀电子气, 金属表面^[12], 甚至在更一般的情况下, ρ_x 的大部分长程分量都与来自自旋平行电子的 ρ_c 相抵消。这种相消可能就是以同样方式近似处理交换-相关能较为成功的原因^[13]。

自旋极化体系的交换能 $E_x[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$ 可以由自旋非极化体系 ($E_x[\rho]$) 通过下式得到

$$E_x[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \frac{1}{2} E_x[2\rho \uparrow] + \frac{1}{2} E_x[2\rho \downarrow] \quad (2.4.14)$$

这里 $\rho \uparrow = \rho \downarrow = \rho/2$ 。交换-相关能是大小一致的并且有界^[14]

$$0 \geq E_x \geq E_{xc} \geq -1.68 \int d\vec{r} \rho^{4/3}(\vec{r}) \quad (2.4.15)$$

在对电子密度均匀标度化时, 即

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow \rho_\lambda(\vec{r}) = \lambda^3 \rho(\lambda\vec{r}) \quad (2.4.16)$$

交换能的变化为

$$E_x[\rho \uparrow_\lambda, \rho \downarrow_\lambda] = \lambda E_x[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (2.4.17)$$

而任何有限体系的相关能有一个有限的高密度极限^[15]

$$\lim_{r \rightarrow \infty} E_c[n \uparrow_\lambda, n \downarrow_\lambda] > -\infty \quad (2.4.18)$$

精确的 E_{xc} 是无自相互作用的^[17], 亦即对于任何单个电子的密度 $\rho_1(r)$,

$$E_x[\rho_1, 0] = -J[\rho_1] \quad (2.4.19)$$

$$E_c[\rho_1, 0] = 0 \quad (2.4.20)$$

结果, 环绕原子的自旋为 σ 的电子渐近交换-相关势为

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_{xc}^\sigma([\rho \uparrow, \rho \downarrow]; r) = \lim_{r \rightarrow \infty} V_x^\sigma([\rho \uparrow, \rho \downarrow]; r) = -1/r \quad (2.4.21)$$

这里 r 是离核的距离。

将能量的任何成分 E 写为 $E = \int d\vec{r} \varepsilon(\vec{r})$, 则能量密度 $\varepsilon(\vec{r})$ 就可用 \vec{r} 处的电子密度来近似的表示 (局域近似), 或者以 \vec{r} 的无限小邻近区域的电子密度近似表示 (办局域近似), 或者用任意处的电子密度近似表示 (完全非局域近似)。

§ 2.5 局域自旋密度近似

广泛使用的局域自旋密度 (Local Spin Density LSD) 近似^[18]是:

$$E_{xc}^{LSD}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})) \quad (2.5.1)$$

这里 $E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$ 是具有相同自旋密度 $\rho \uparrow, \rho \downarrow$ 的电子气体中每个粒子的交换-相关能。方程(2.4.7)中相应的势也是 $\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})$ 的函数。当空间中自旋密度变化缓慢时, LSD近似是有效的, 因此即使某些其它选择对一些原子和分子更为成功, (2.5.1)式中还是使用精确的均匀电子气的 $\varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$ [17]为好:

$$\varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \varepsilon_x(\rho \uparrow, \rho \downarrow) + \varepsilon_c(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (2.5.2)$$

$$\varepsilon_x(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = -\frac{3}{8\pi} [(1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3}] (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (2.5.3)$$

这里 $\xi = (\rho \uparrow - \rho \downarrow) / \rho$ 。 $\varepsilon_c(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$ 有精确的数值解，并已高精度地拟合为以 ξ 和 ρ 表达的解析式，该式相当复杂，这里就不列出了。

在实际电子体系中，在局域费米波长和屏蔽长度的尺度上，自旋密度绝不是缓慢变化的。因此，LSD计算的成功必定是由于LSD近似具有精确的交换-相关能的主要特征。例如LSD近似满足(2.4.11)—(2.4.13)式，因为LSD近似的交换-相关穴是一种可能的电子体系——均匀自旋密度气体的交换-相关穴。

对于原子、分子和固体的许多基态性质，包括键长、键角、电子自旋密度及Born-Oppenheimer近似下的振动频率，LSD计算经常给出满意的结果。不足之处是总交换能低估了10%左右，相关能有高估了100%左右。分子的离解能和固体中内聚能也常常被高估达每原子几个电子伏特，等等。

§ 2.6 广义梯度近似

对于一个空间中变化缓慢的电子密度，对LSD作的第一个系统的校正包括在二级梯度展开近似 (Gradient Expansion Approximation GEA) 中：

$$E_{xc}^{GEA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = E_{xc}^{LSD}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] + \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\vec{r} C_{xc}^{\sigma\sigma'} \times [\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})][\rho_{\sigma}(\vec{r})\rho_{\sigma'}(\vec{r})]^{-2/3} \nabla \rho_{\sigma}(\vec{r}) \cdot \nabla \rho_{\sigma'}(\vec{r}) \quad (2.6.1)$$

对于屏蔽的库仑相互作用 $e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{r}'|}/|\vec{r}-\vec{r}'|$ ，在 $\alpha \rightarrow 0$ 极限下，交换和相关^[19]的梯度系数 $C_{xc}^{\sigma\sigma'}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$ 都已经知道 (CX (0, CC) 0)。

尽管有系统型及看似合理的特点，GEA一般精度要低于LSD。虽然交换能由于梯度项而得以改善，但相关能变得更差甚至为正。离解能和内聚能与LSD比变得更大。

GEA的问题是，交换相关穴密度 $\rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$ 按 \vec{r} 处的密度的梯度展开到二级，对于任何可能的体系都不是精确的，结果GEA违反了重要的求和规则(2.4.11)-(2.4.13)。

Langreth及其合作者^[20]首先注意到在GEA中(2.4.13)式不成立。为了满足这个方程，他们建议略去 $\rho_c(\vec{r}, \vec{r}')$ 的Fourier变换中不真实的小波失分量，得到了广义

梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int d\vec{r} f_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) \quad (2.6.2)$$

注意到 ρ_{xc} 按密度梯度直接展开到二级时涉及 $\rho(\vec{r})$ 的二阶和一阶微商, 需要利用分部积分或对体系作平均以得到(2.6.2)式。(2.4.7)中对应的势仍然包括密度的二阶微商。Langreth-Mehl-Hu近似可以得到负的相关能, 对LSD作了很大的改进, 尽管有一些问题。Perdew和Wang^[21]发现 $\rho_{xc}^{GEA}(\vec{r}, \vec{r}')$ 有不正确的长程行为。他们^[22]从GEA穴密度出发构造一个形如(2.6.2)式的GGA, 通过删掉 ρ_{xc}^{GEA} 的正的部分使之满足方程(2.4.11), 再删掉 ρ_x^{GEA} 和 ρ_c^{GEA} 的长程部分 (大的 $|\vec{r} - \vec{r}'|$) 使之满足(2.4.12)和(2.4.13)式。最新的交换能Perdew-Wang GGA^[23]对所有的电子密度都满足方程(2.4.15), (2.4.19)和(2.4.20)。他们的相关GGA也满足这些方程和方程(2.4.18)。对于非常高的电子密度, 交换能起主导作用, 其GGA的非局域性更适合于处理密度的非均匀性。对于典型的价电子密度, 交换能的GGA非均匀性与相关能的部分相抵消。这个效应的物理本质非常简单, 即 ρ_{xc} 比 ρ_x 更短程些, 所以 E_{xc} 比 E_x 更局域。与LSD相比较, GGA大大改进了原子的交换能和相关能计算结果, 但价层电子的电离能仅有小的改变。分子中的键长和固体中的晶格常数稍有增加, 离解能和内聚能明显降低。至少对于较轻的元素, GGA的结果一般与实验符合得很好, 不仅是共价键金属键, 氢键和范德华键的键能计算值都得到改善。

Becke^[24]已研究了由周期表中的一周期和第二周期元素构成的56种分子。在LSD近似下原子化能的平均绝对误差为1.55eV, 而在GGA中仅为0.25eV。电离能的平均绝对误差降低的不十分大, 从LSD中的0.23eV到GGA中0.15eV。

但是, 应当提出, GGA并不总是优于LSD。例如虽然GGA正确的预言了铁和钴的磁性基态, 但高估了磁稳定化能, 而且对4d过渡金属的晶格常数和内聚能相应的LSD结果的校正过了头^[25]。

当梯度很小时, 形如(2.6.2)式的大多数的GGA都可还原为GEA, 例如Perdew和Wang的GGA变成^[26-30] (忽略小的 $\nabla^2 \rho$ 项)

$$E_X^{GGA} \rightarrow E_X^{GGA} + \int d\vec{r} \bar{C}_X g(\xi) |\nabla \rho|^2 / \rho^{4/3} \quad (2.6.3)$$

和

$$E_C^{GGA} \rightarrow E_C^{LSD} + \int d\vec{r} \bar{C}_C(\rho) g(\xi) |\nabla \rho|^2 / \rho^{4/3} \quad (2.6.4)$$

这里 $g(\xi) = [(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3}] / 2$ 。这是当密度变化缓慢而使梯度很小时的固有的极限。

参考文献:

- 1.L.H.Thomas, Proc.Camb.Phil.Soc., 23,542-548(1927)
- 2.E.Fermi.,Rend.Accad.,Lincei.,6,602-607(1927)
- 3.E.Fermi,Z.Phys.48,73-79(1928a)
- 4.E.Fermi,Rend.Accad.Lincei.,7,342-346(1928b)
- 5.D.A.McQuarrie,Statistical Mechanics,New York:Harper & Row.p.64-166(1976)
- 6.P.Hohenberg,W.Kohn,Phys.Rev.,136,B864-B871(1964)
- 7.W.Kohn,L.Sham,Phys.Rev.,140,A1133-A1138(1965)
- 8.R.G.Parr and W.Yang,Density Functional Theory of Atoms and Moecules Oxford,New York,(1989)
- 9.D.E.Ellis and J.P.Perdew.Density Functional Theory of Moecules, Clusters,and Solids, Kluwer Academic(1994)
- 10.D.C.Langreth,K.P.Perdew,Phys.Rev.,B15,2884-1901(1977)
- 11.D.C.Langreth and J.P.Perdew,Phys.Lett.,92A,451(1982)
- 12.D.C.Langreth and J.P.Perdew,Phys.Rev.,B26,2810(1982)
- 13.J.P.Perdew,J.A,Chevary,S.R.Vosko,K.A.Jackson,M.R.Pederson,D.J.Singhand, C.Fiohais, Phys.Rev.,B46,6671(1992)
- 14.M.Levy and J.P.Perdew,Phus.Rev.,B48,October 15,(1993)
- 15.M.Levy,Phys.Rev.,A43,4637(1991)
- 16.A.Gorling and M.Levy,Phys.Rev.,A45,1509(1992)
- 17.J.P.Perdew and A.Zunger,Phys.Rev.,.B23,5048(1981)

18. U. Von Barth and L. Hedin, *J. Phys.*, C5, 1629(1972)
19. L. Kleinman and S. Lee, *Phys. Rev.*, B37, 4684(1988)
20. D. C. Langreth and J. Perdew, *Phys. Rev.*, B21, 5469(1980)
21. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.*, B33, 8800(1986)
22. J. P. Perdew, *Physica*, B172(1991)
23. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.*, B46, 12946(1992)
24. A. D. Beche, *J. Chem. Phys.*, 97, 9173(1992)
25. T. Asada and K. Terakura, *Phys. Rev.*, B46, 13599(1992)
26. A. D. Beche, *Phys. Rev.*, A38, 3098(1988)
27. C. Lee, Wang and R. C. Parr, *Phys. Rev.*, B37, 785(1988)
28. L. C. Wilson and M. Levy, *Phys. Rev.*, A44, 768(1991)
29. Y. Wang and J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, B43, 8911(1991)
30. G. Ortiz, *Phys. Rev.*, B45, 11328(1992)

第三章 密度泛函方法研究 NbSi_n(n=1~12)团簇

§ 3.1 引言

科学家对半导体团簇特别是硅掺杂过渡金属团簇做了很多理论和实验研究。早在1989年, S.Beck利用光谱测定法对TMSi_n (其中TM=Cr、Mo、W, n=16~18)团簇进行了实验研究^[1], 他还发现了CuSi_n团簇在n=10时有最高的丰度。后来, Scherer通过实验证实了一系列Cu_mSi_n小团簇的存在^[2]。而对CuSi_n^[3]团簇的理论计算研究也得到了和Beck实验相符的结论。

近年来, 应用Gaussian程序对硅掺杂过渡金属团簇进行计算研究取得了很多成果。如: 用密度泛函方法对MSi_n(M=Cr、Mo、Ir, n=1~6)^[4-6]和AgSi_n(n=1~5)^[7]团簇的研究发现MSi₂的分裂能是最小的, IrSi_n(n=1~6)团簇的磁性是由其电子自旋多重度决定的^[6]。对CuSi_n(n=4、6)团簇^[3]、MSi₁₅(M=Cr、Mo、W)团簇^[8]以及在MP2/6-31++G**水平下对Na_nSi_m团簇^[9]的研究发现, Na和Cu的电负性比Si的电负性小, 而Cr、Mo和W的电负性比Si的电负性大。对NbC_n(n=3~8)^[10]团簇的研究发现, NbC_n(n=3~8)团簇的能量特性和n的奇偶性有关。另外, 在实验方面, 用光谱测量方法对VSi和NbSi材料进行了研究^[11]。为了进一步了解硅掺杂过渡金属团簇的性质, 寻找新的半导体材料, 我们用Gaussian程序对NbSi_n(n=1~12)团簇的几何构型、稳定性以及电子结构特性进行了理论计算和研究。

§ 3.2 研究方法

所有的计算都是利用Gaussian程序来完成的。GAUSSIAN程序是专门用于进行分子轨道从头计算(ab initio)、密度泛函计算和半经验计算的软件, 可以预测许多分子及其反应的性质, 其中包括: (1) 分子能量和结构、(2) 过渡态的能量和结构、(3) 振动频率、(4) 红外和拉曼谱、(5) 热化学性质、(6) 结合与反应能、(7) 反应路径、(8) 分子轨道、(9) 原子电荷、(10) 多极矩、(11) NMR (核磁共振) 屏蔽及磁化系统、(12) 振动圆二色性强度、(13) 电子亲和力与电离势、(14) 极化率和超极化率、(15) 静电势和电子密度。软件的工作类型有: (1) SP: 单点能; (2) Opt: 几何优化; (3) Freq: 频率与热化学分析; (4) Scan:

势能表面扫描；(5) Polar: 极化和超极化率；(6) Force: 核力计算；(7) Stable: 检验波函数稳定性；(8) Volume: 计算分子体积；(9) Density=checkpoint: 验算布居分析等。Gaussian程序支持多种密度函数DFT(Density function theory)理论模型，所有DFT模型可用于能量分析，梯度分析和频率分析。

计算中采用密度泛函(DFT)方法。密度泛函理论的关键是选用合适的交换-相关势能函数，而精确的交换-相关势能函数是没有办法给出的，本文采用的是基于局域自旋密度近似(LSDA)^[15]的(U)B3LYP^[13,14]杂化能量密度泛函，其中B3指的Becke交换势能函数，LYP是Lee、Yang和Parr的相关势能函数。考虑到计算的时间和精度，选取有效中心势的LanL2DZ基函数组。(U)B3LYP/LanL2DZ方法已被广泛应用于含有过渡金属团簇计算中，并得到了相当满意的结果^[4, 15, 16]。

在计算中考虑了自旋的单重态、三重态和五重态。Gaussian程序的计算主要分两个步骤，第一步根据给出的坐标进行几何优化，找到平衡的几何构型；第二步进行频率分析，平衡的几何构型是否稳定存在最终由它的谐振频率来决定，若存在一个虚频(频率为负值)则该构型为过渡态，若存在两个或者两个以上的虚频，则说明该构型不能稳定的存在，此时需要对其降低对称性，继续优化计算，最终得到稳定的几何构型。为了尽可能得到所有的稳定构型，我们最初从对称性较高的几何构型进行优化，再降低其对称性，直到优化了对称性最低的 C_1 构型。另外，在写坐标时，参考了其它的已被证明是稳定的相关团簇的坐标，以尽可能地减少工作量。

为了验证所选方法的可靠性，在B3LYP/LanL2DZ水平下研究了 Nb_3 (几何对称性为 C_{2v} ，电子组态为 2B_1)团簇的性质，其Nb-Nb键长为2.3848 Å，而在CASMCSCF, MRSDCI 和 MRSDCI +Q水平下研究相同电子组态相同几何构型的 Nb_3 团簇^[17]得到的Nb-Nb键长为2.339 Å，误差仅为1.9%。

§ 3.3 结果与讨论

$NbSi_n(n=1\sim6)$ 团簇中Nb-Si和Si-Si键的键长和总能量请见表3-1；表3-2列出了各相对最稳定构型中Nb原子电子的Mulliken 净布居和重叠布居，而其电子自然布居和电子位形结构如表3-3所示；团簇的几何结构见图3-1。

表3-1 NbSi_n(n=1~6)团簇的几何构型和总能量, R₁₋₅:键长, α₁: ∠SiNbSi, E_{tot}: 总能量

Cluster	Symm	Spin	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	α ₁	E _{tot}	
NbSi	C _{∞v}	1/2	2.3175						-59.8639	
		3/2	2.3						-59.9944	
		2/5	2.3907						-60.00038	
NbSi ₂	C _s	1/2	2.36	2.4341				58.9539	-63.9108	
		3/2	2.4575	2.26				179.9674	-63.8889	
		5/2	2.5163	2.2345				179.9988	-63.8668	
	C _{2v}	1/2	2.3596					62.0836	-63.9108	
		3/2	2.3288					74.4885	-63.8760	
		5/2	2.7131					47.5333	-63.9746	
	C _{∞v}	1/2	2.6077	2.0866				180.00	-63.6793	
		5/2	2.4918	2.1114				180.00	-63.8384	
	D _{∞h}	1/2	2.5839					180.00	-63.5330	
		5/2	2.3772					180.00	-63.7911	
	NbSi ₃	D _{3h}	1/2	2.3804					120.00	-67.6672
			3/2	2.3642			2.9177		76.203	-67.8024
C _{3v}		3/2	2.5218			2.6041		62.171	-67.7787	
		5/2	2.5264	2.3765				150.8118	-67.6829	
C _{2v(a)}		5/2	2.5384	2.347				141.8351	-67.6414	
		1/2	2.4145		2.4011			63.7244	-67.7756	
		3/2	2.4818		2.6189			108.4046	-67.7865	
C _{2v(b)}		5/2	2.521		2.8457			102.3314	-67.7188	
		1/2	2.4055		2.5379			121.1517	-67.7887	
		3/2	2.4816		2.6186			108.4158	-67.7865	
C _{2v(c)}		5/2	2.5202		2.8482			102.3603	-67.7188	
		1/2	2.7094	2.4143	2.3113			53.2456	-67.7984	
		3/2	2.6209	2.4817	2.3274			54.165	-67.7865	
C _s		5/2	2.7645	2.4187	2.1857			106.1226	-67.7022	
		1/2	2.3961	2.2815	2.5877	2.6695		74.5549	-67.8216	
		3/2	2.5329	2.5327	2.2789	2.2793		101.9952	-67.8018	
		5/2	2.6088	2.6056	2.2557	2.2556		94.0079	-67.7752	
		C ₁	1/2	2.8053	2.9758	2.4912	2.4327		52.1014	-71.7012
			3/2	2.0903	2.4089	2.4088	2.4095		86.0023	-71.6605
NbSi ₄		C ₁	5/2	2.9795	2.7	2.4078	2.4079		54.9049	-71.6461
			1/2	2.4899	2.6915	2.4899	2.6915		152.7692	-71.6910
			3/2	2.704	2.9717	2.704	2.9717		84.7967	-71.6351
		C ₂	1/2	2.2692	2.7015	2.5516			51.2309	-71.5184
			3/2	2.5913	2.4862	2.4258	2.4862		77.5404	-71.6887
	C _{2v}	3/2	2.539	2.5389	2.5369	2.5389		90.071	-71.6656	
		5/2	2.6363	2.8603	2.6363	2.8603	2.7651	84.9212	-75.5249	
		1/2	2.5265	2.4762	2.4665	2.4548	2.9373	105.7727	-75.5766	
	C _s	3/2	3.0041	2.7128	2.5479	2.4687	2.4868	84.3453	-75.5510	
		1/2	2.4615		2.4586	2.4314	2.4586	110.9243	-75.5143	
		3/2	2.9125	2.3924	2.4223		2.7634	99.889	-75.5495	
	C ₁	5/2	2.783	2.2878	2.42		2.5709	113.8289	-75.5444	
1/2		2.8646	2.4666	2.4455	2.4739	2.356	94.173	-79.4308		
3/2		2.8751	2.5768	2.4963	2.5501	2.402	89.3201	-79.4066		
C _s	5/2	2.8449	2.5905	2.5455	2.5899	2.386	111.063	-79.3835		
	1/2	2.8944	2.5214	2.4861	2.5766	4.4261	105.4069	-83.3489		

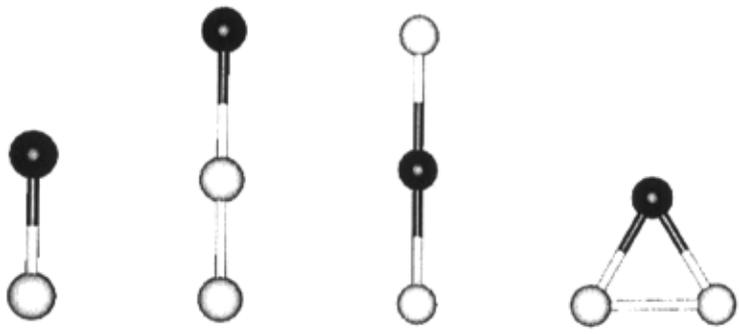
Cluster	Symm	Spin	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	a ₁	E _{tot}
		3/2	2.8583	2.6532	2.6493	2.6199	4.2611	100.6186	-83.3188
		5/2	2.7269	2.6933	2.753	2.4773	3.2439	98.9731	-83.279
NbSi ₈	C ₁	1/2	2.8058	2.5358	2.4522	2.4084	2.5877	99.2804	-87.1692
		3/2	2.7268	2.5966	2.6663	2.5967	2.4489	101.2034	-87.1605
		5/2	2.8389	2.6377	2.6319	2.6166	2.4638	106.1329	-87.1355
NbSi ₉	C ₁	1/2	2.5502	2.9611	2.6317	2.4535	2.5539	99.297	-91.0354
		3/2	2.5514	2.6014	2.971	2.5091	2.4491	100.2554	-91.029
		5/2	2.6057	2.5688	2.5386	2.5214	2.4737	95.7005	-91.0088
NbSi ₁₀	C ₁	1/2	2.6787	2.7293	2.7312	2.8528	2.6085	51.4102	-94.9381
		3/2	2.7454	2.6566	2.9982	3.0245	2.62	84.5459	-94.9268
		5/2	2.6449	2.7901	3.0544	3.085	2.5775	82.7742	-94.8949
NbSi ₁₁	C ₁	1/2	2.6045	2.8009	2.688	2.716	2.7453	82.9009	-98.8105
NbSi ₁₂	C ₁	1/2	2.8461	2.7022	2.8653	2.622	2.7363	86.9346	-102.7289
		3/2	2.8795	2.6664	2.9212	2.5749	2.7001	86.281	-102.7168
		5/2	2.881	2.6848	3.0302	2.5872	2.7155	84.4809	-102.7146

表 3-2 $n=1-6$ 时各最稳定构型的电子 Mulliken 布局 and 重叠布局

Cluster	Sym	S	Nb	Si(1)	Si(3)	Nb-Si(1)	Si(1)-Si(3)	Si(3)-Si(5)
NbSi	C _{∞v}	5/2	0.0593			0.1856		
NbSi ₂	C _{2v}	5/2	0.0618	-0.0309		-0.0208		
NbSi ₃	C ₁	1/2	-0.4336	0.1492	0.1590	0.0108	0.0063	
NbSi ₄	C ₁	1/2	-0.6509	0.0705	0.2445	0.0168	0.0009	
NbSi ₅	C ₁	1/2	-0.7524	0.1311	0.1958	-0.0081	0.0030	0.0001
NbSi ₆	C ₁	1/2	-0.6190	-0.2126	0.1471	-0.0133	0.0102	0.0208
NbSi ₇	C ₁	1/2	-1.0235	0.1381	0.153	-0.0006	0.0009	0.0011
NbSi ₈	C ₁	1/2	-0.780	-0.410	0.1098	-0.0448	-0.0011	0.0000
NbSi ₉	C ₁	1/2	-1.2360	-0.1181	-0.1274	-0.004	0.0063	0.0008
NbSi ₁₀	C ₁	1/2	-1.1495	0.1894	0.218	-0.0206	0.009	0.0006
NbSi ₁₁	C ₁	1/2	-1.7467	0.4403	0.2501	-0.0204	0.0016	0.0000
NbSi ₁₂	C ₁	1/2	-1.9331	0.3099	0.2006	-0.0118	-0.0113	-0.0073

表 3-3 $n=1-6$ 时各最稳定构型的电子自然布局 and 电子位形

Cluster	Symm	Spin	Atom	Natural population	Natural electron configuration
NbSi	C _{∞v}	5/2	Nb	0.02734	[core]5s ^{0.71} 4d ^{1.26} 5p ^{0.02}
NbSi ₂	C _{2v}	5/2	Nb	0.4141	[core]5s ^{0.64} 4d ^{3.98} 5p ^{0.05}
NbSi ₃	C ₁	1/2	Nb	-0.3343	[core]5s ^{0.52} 4d ^{4.81} 5p ^{0.03} 5d ^{0.02}
NbSi ₄	C ₁	1/2	Nb	-0.2442	[core]5s ^{0.39} 4d ^{4.88} 5p ^{0.07} 5d ^{0.02}
NbSi ₅	C ₁	1/2	Nb	-0.2258	[core]5s ^{0.38} 4d ^{4.78} 5p ^{0.08} 5d ^{0.02}
NbSi ₆	C ₁	1/2	Nb	-0.14876	[core]5s ^{0.38} 4d ^{4.73} 5p ^{0.07} 5d ^{0.02}
NbSi ₇	C ₁	1/2	Nb	-0.4717	[core]5s ^{0.32} 4d ^{5.02} 5p ^{0.13} 5d ^{0.03}
NbSi ₈	C ₁	1/2	Nb	-0.2954	[core]5s ^{0.39} 4d ^{4.82} 5p ^{0.09} 5d ^{0.03}
NbSi ₉	C ₁	1/2	Nb	-0.9694	[core]5s ^{0.38} 4d ^{5.53} 5p ^{0.05} 5d ^{0.04} 6p ^{0.01}
NbSi ₁₀	C ₁	1/2	Nb	-0.6769	[core]5s ^{0.31} 4d ^{5.24} 5p ^{0.11} 5d ^{0.04}
NbSi ₁₁	C ₁	1/2	Nb	-1.1084	[core]5s ^{0.35} 4d ^{5.62} 5p ^{0.11} 5d ^{0.05}
NbSi ₁₂	C ₁	1/2	Nb	-1.3808	[core]5s ^{0.32} 4d ^{5.91} 5p ^{0.11} 6s ^{0.01} 5d ^{0.05} 6p ^{0.01}

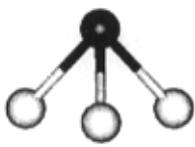


$C_{\infty v}$

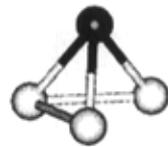
$C_{\infty v}$

$D_{\infty h}$

C_{2v}



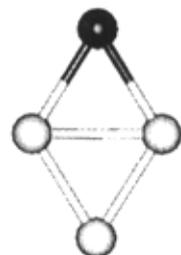
C_{3v}



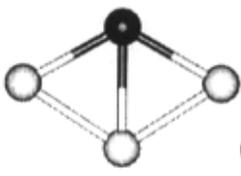
C_1



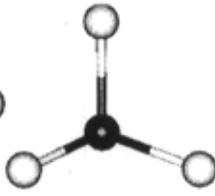
$C_{2v(a)}$



$C_{2v(b)}$



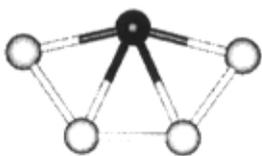
$C_{2v(c)}$



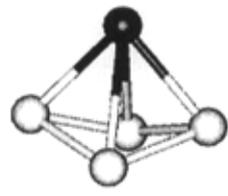
D_{3h}



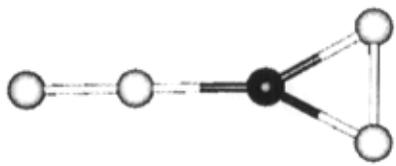
C_1



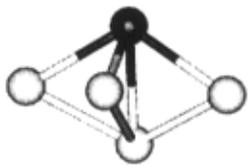
$C_{2(a)}$



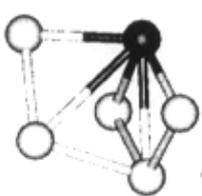
$C_{2(b)}$



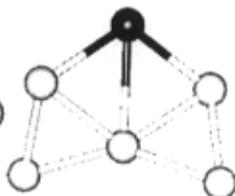
C_{2v}



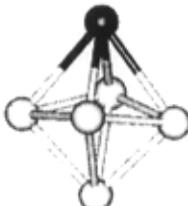
C_s



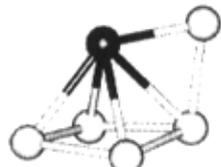
C_1



C_2



C_{2v}



C_s

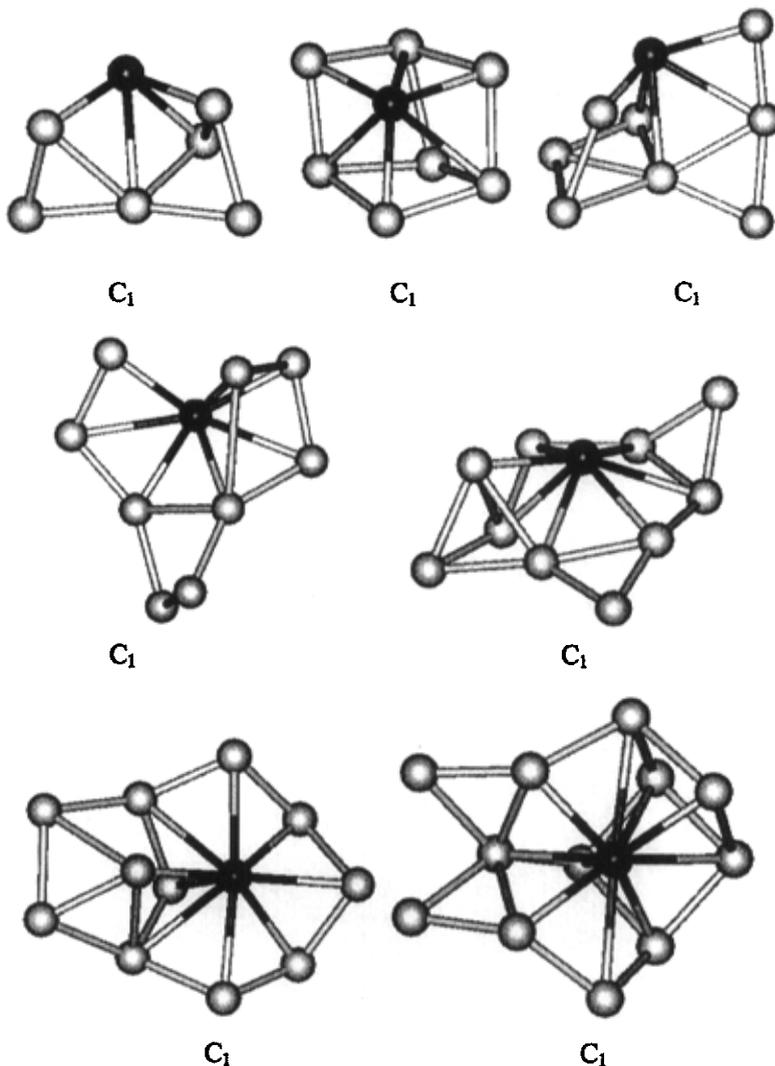


图 3-1 $NbSi_n (n=1\sim6)$ 团簇的几何结构

3.3.1 几何构型与稳定性分析

NbSi: NbSi团簇只有唯一的 C_{1v} 几何构型, 对其不同的自旋多重度 ($S=1/2$ 、 $3/2$ 、 $5/2$) 进行计算发现: NbSi团簇的Nb-Si键长随着自旋多重度的增加, 分别是 2.3175\AA 、 2.30\AA 、 2.3907\AA , 比相同水平下的M-Si ($M=Cr, Ir, Mo$) [4~6]键长长一些, 而比相同水平下的Ag-Si^[7]键长短一些。随着自旋多重度由1/2增加到5/2, 相应的总能量呈下降趋势, 分别是: -59.8639 、 -59.9944 、 -60.00038Hartree , 稳定性越来越高。因此, 自旋等于5/2时的NbSi团簇是最稳定的。

NbSi₂: 对NbSi₂团簇进行几何结构优化和频率分析得到了C_{2v}、C_s、D_{2h}、C_s四种稳定构型, 如图3-1所示。C_{2v}是一个Nb原子通过两个相同的Nb-Si键和Si₂团簇结合在一起, 随着自旋多重度由1/2增加到5/2, Nb-Si键长分别是: 2.3596 Å、2.3288 Å、2.3731 Å, ∠SiNbSi分别是62.0836°、74.4885°、47.5333°。由表3-1可以看出: 当S=5/2时, C_{2v}构型是NbSi₂团簇中能量是最低的。对C_{2v}构型降低几何对称性就可以得到C_s构型, 它具有两个键长不同的Nb-Si键, 随着电子自旋多重度的增加, C_s构型的能量升高, 稳定性降低, S=1/2时, C_s构型的能量比C_{2v}构型(S=5/2)的能量高1.74eV。C_s结构在S=3/2时有一个虚频(过渡态), 在S=1/2和5/2时, Nb-Si键长分别是2.6077和2.4918 Å, 它的能量比C_{2v}(S=5/2)构型高出较多的数值, 分别是8.04eV(S=1/2)和3.71eV(S=5/2), 这是由于前者比后者少一个Nb-Si键。D_{2h}构型(图3-1)在S=3/2时也是一过渡态, 在S=1/2和5/2时Nb-Si键长分别是2.5839和2.3772 Å, 其能量比C_{2v}(S=5/2)构型高出很多(分别是4.99eV和7.94eV)。因此, C_{2v}构型在S=5/2时是NbSi₂团簇的最稳定的构型, 其电子组态是⁶A₁, 它的Nb-Si键长比NbSi团簇的Nb-Si键长长一些。

NbSi₃: 在UB3LYP/LanL2DZ水平下研究NbSi₃团簇, 得到了7种异构体, 分别是C_{2v}(a)、C_{2v}(b)、C_{2v}(c)、C_{3v}、D_{3h}、C₁和C_s构型(图3-1), 其中C_{3v}和C₁是立体结构。C_{3v}构型中Nb原子处于三角锥的顶端, 当S从1/2增加到3/2时, C_{3v}构型的形状由扁到立, 而S=5/2对应的C_{3v}构型不存在。研究表明, S=1/2时的C_{3v}构型比S=3/2时的C_{3v}构型更稳定。这是由于在S从1/2增加到3/2时Nb-Si键长增大, 键的强度减弱。对C_{3v}构型降低几何对称性可以得到更稳定的C₁构型, 当S=1/2和S=3/2时, C₁构型的能量分别比相同自旋多重度的C_{3v}构型稍低(分别低0.522eV和0.82eV)。S=1/2时的C₁构型是NbSi₃团簇中最稳定的。

对三种C_{2v}构型(图3-1)的计算表明: C_{2v}(a)是一“Y”型结构, Nb原子与Si₃团簇由一个Nb-Si键相互作用, 它的稳定性比C_{3v}和C₁构型(Nb原子通过三个Nb-Si键与Si₃团簇结合)低, 当S=3/2和5/2时, 其能量分别比最稳定的C₁(S=1/2)构型高3.77eV和4.9eV, 在S=1/2时, C_{2v}(a)有一个虚频, 因此是过渡态。C_{2v}(b)和C_{2v}(c)同为四边形平面结构(图3-1), 在S=1/2时, C_{2v}(b)构型中的Nb原子处于四边形的锐角上, 而C_{2v}(c)构型中的Nb原子处于四边形的钝角上, 两种构型的Nb-Si

键长分别为2.4145 Å和2.4055 Å。然而，当 $S=3/2$ 和 $5/2$ 时，优化结果显示两种构型变得基本相同，Nb原子都处于四边形的钝角上，它们不但具有相同的能量，而且Nb-Si和Si-Si键长也差不多（表3-1）。在 $S=1/2$ 时， $C_{2v}(c)$ 构型的Nb-Si键比相同电子自旋多重度的 $C_{2v}(b)$ 构型的Nb-Si键的键长稍短一点，因此 $C_{2v}(c)$ 构型更稳定（能量比 $C_{2v}(b)$ 低0.36eV）。另外，在 S 由 $1/2$ 增加到 $5/2$ 时， $C_{2v}(b)$ 和 $C_{2v}(c)$ 的能量分别低于相同电子多重度的 $C_{2v}(a)$ 构型的能量而高于相同电子多重度的 C_{3v} 和 C_1 构型的能量，这是由于Nb-Si键的个数不同。所以 $C_{2v}(b)$ 和 $C_{2v}(c)$ 构型比 $C_{2v}(a)$ 构型更稳定，而较 C_{3v} 和 C_1 构型稳定性低（表3-1）。

对 $C_{2v}(c)$ 降低对称性，得到了和其很相似平面四边形结构的 C_s 构（图中未画）型，在 S 从 $1/2$ 增加到 $5/2$ 的过程中，稳定性逐渐降低（表3-1）， $S=1/2$ 时的 C_s 构型的能量比最稳定的 C_1 （ $S=1/2$ ）构型高0.63eV。 D_{3h} 构型只有在 $S=1/2$ 时才稳定的存在，Nb-Si键长是2.3804 Å，在 $NbSi_3$ 团簇中， D_{3h} 构型的稳定性是相当低的（能量只比 $S=5/2$ 时的 $C_{2v}(a)$ 稍低），它的能量比 C_1 （ $S=1/2$ ）构型高的多（4.2eV）。

由前面的分析可知，立体结构的 $NbSi_n$ （ $n=2\sim 3$ ）团簇比平面结构更稳定，而平面结构比直线结构更稳定。在 $NbSi_3$ 团簇中，具有 C_1 （ $S=1/2$ ）对称性的构型是最稳定的。

$NbSi_4$ ：根据 Si_5 团簇的结果^[18]，用Nb原子代替 Si_5 团簇 D_{3h} 结构顶端的Si原子，结果发现， D_{3h} 结构扭曲变成和它差别较大的 C_s 构型（图3-1），此时，Nb原子的配位数是4。对频率分析可知，在 $S=5/2$ 时， C_s 构型有一个虚频，是过渡态。把 C_s 构型的坐标稍作扭曲，再进行几何优化和频率分析就得到了 C_1 构型。由表3-1可以看出，在 $S=1/2$ 时的 C_1 构型是所有 $NbSi_4$ 团簇中能量最低的。具有“T”字形状的 C_{2v} 构型在 $S=1/2$ 时是稳定的，Nb原子通过三个Nb-Si键同两个 Si_2 团簇结合，键长分别是2.7015 Å（ R_1 ）和2.5516 Å（ R_2 ）。对 C_2 构型的研究发现，在 $S=1/2$ 时是一五边形，Nb原子处于最大角的顶点上，而当 $S=3/2$ 时 C_2 却重构成一种立体的 C_2 构型（图3-1），Nb原子位于一个Si空间四边形的上方，通过两个Nb-Si键与其相连。平面结构的 C_{2v} 构型和 C_2 构型（ $S=1/2$ ）能量分别比基态构型（ C_1 ）高4.97eV和0.28eV。

$NbSi_4$ 团簇最稳定的构型是 $S=1/2$ 时的 C_1 构型，同时和 $NbSi_3$ 团簇有相同的规

律，即立体结构比平面结构更稳定。

NbSi₅: 用一个 Nb 原子代替 Si₆ (D_{4h}) 团簇^[18]顶端的 Si 原子，经计算在 S=5/2 时得到了具有 C_{2v} 对称性的 NbSi₅ 团簇 (图 3-1)。实际上，我们最初把 Nb 原子放在 Si₅ (D_{3h}) 团簇的中心，但经过优化后没有得到稳定的构型，因此，对于 NbSi₅ 团簇的稳定结构，Nb 原子处于顶端时更稳定。在 C_{2v} 构型中，Nb 原子的配位数为 4。降低几何对称性后再优化，得到了 C₁ 和 C_s 构型 (图 3-1)。在 C₁ 中 Nb 原子和 Si(1)原子，仍然分别处于团簇的上下两个顶点，但其它四个 Si 原子的位置排布却发生了很大的变化，Nb 原子只和三个 Si 原子发生作用，形成三个 Nb-Si 键，然而，计算结果表明，它却比有四个 Nb-Si 键的 C_{2v} 构型更稳定，在 S=1/2 和 3/2 时，能量分别比电子自旋多重度为 5/2 时的 C_{2v} 构型低 1.41eV 和 0.71eV。C_s 构型中，Nb 原子和 Si(1)原子的距离变近，但仍可看作处于上下两个顶点，此时，Nb 原子的配位数也为四，但其稳定性却比 C₁ 低一些，在 S=1/2 和 3/2 时，其能量分别比同电子自旋多重度的 C₁ 高 0.74eV 和 0.18eV。在 S=5/2 时 C₁ 和 C_s 构型分别有一个虚频，因此它们分别对应两个过渡态。经计算发现，NbSi₅ 团簇不存在平面结构，但却存在比较接近平面结构的 C₂ 构型，如图 3-1 所示，S=5/2 时，它的势能面有一个虚频，是过渡态，它的稳定性是 NbSi₅ 团簇中最低的 (表 3-1)。

由以上分析，具有 1/2 电子自旋态的 C₁ 构型是 NbSi₅ 团簇中最稳定的构型。NbSi_n(n=1-5)团簇中的 Nb 原子更“愿意”处在顶端 (立体结构) 或边缘 (平面结构) 的位置。

NbSi₆: 对 NbSi₆ 团簇我们计算了大量的构型，然而仅得到了一种稳定构型，即 C₁ 构型 (图 3-1)。Nb 原子处于团簇的顶端，它和四个 Si 原子同时形成共价键，最短的 Si-Nb 键长随着 S 的增加分别是 2.8646 Å、2.8751 Å、2.8449 Å，∠Si (4) NbSi (5) 分别为：94.173°、89.3201°和 111.063°。由能量可知，当 S=1/2 时的 NbSi₆ 团簇是最稳定的。

NbSi₇-NbSi₁₂:在 n=7~12 这个范围中，用同样计算的方法得也到了一系列稳定结构，和 n=3~6 相同的是 n 取不同值对应的最稳定结构都具有 C₁ 的几何对称

性，并且所有稳定构型的总能量都是随着电子自旋多重度的增加而升高，其稳定性随着自旋多重度的增加减小。由于我们后面的讨论主要集中在随着 Si 原子数目的增加个最稳定构型的电子特性是如何变化的，所以在本文中的表和图示中只列出了各最稳定结构的相关数据和团簇结构图。

由图 3-1 可以看出，在 $n=7$ 时，Nb 原子还处于 Si_7 顶部，在 $n=9$ 时，Nb 原子开始嵌入到 Si_9 团簇的内部，而当 $n=12$ 时，Nb 原子已全部进入到 Si_{12} 团簇的内部。由此可以看出，随着硅原子数的增多，Nb 原子有向团簇中间移动的趋势。这种结构变化的趋势和别的硅掺杂过渡金属团簇的结构变化是相似的。

对 n 从 7 到 12 的硅化铌团簇，总原子数目的增多势必导致可能存在的几何对称性的种类增多。在优化的同时，我们在试图寻找稳定的直线型、平面型以及对成型较高的（如： C_{6v} 、 C_{11v} 和正八面体等）几何构型上花了很大的功夫，但最终都没有成功。

3.3.2 分裂能

为了比较不同大小团簇之间的稳定性，我们计算了 $NbSi_n(n=1-12)$ 团簇分裂能，即从 $NbSi_n(n=1-12)$ 团簇移走一个 Si 原子后总能量的变化量。取每一个 $n(n=1-12)$ 值中最稳定的构型来求其分裂能，定义分裂能公式为： $D(n,n-1)=E_t(NbSi_{n-1})+E_t(Si)-E_t(NbSi_n)$ ，这里， $E_t(Si)$ $E_t(NbSi_n)$ 分别代表 Si 原子和 $NbSi_n$ 团簇的总能量。根据此公式，得出了在 UB3LYP/LanL2DZ 水平下的分裂能 $D(2,1)$ 、 $D(3,2)$ 、 $D(4,3)$ 、 $D(5,4)$ 、 $D(6,5)$ $D(7,6)$ 、 $D(8,7)$ 、 $D(9,8)$ 、 $D(10,9)$ 、 $D(11,10)$ 、 $D(12,11)$ 分别是：5.7335、4.0083、3.1592、3.0450、2.4681、4.2096、1.5456、2.7946、3.7879、2.9633、4.2151ev。图 3-2 很直观的显示了分裂能随团簇尺寸大小的变化情况，在 $1 \leq n \leq 6$ 时 $NbSi_n$ 团簇的分裂能随硅原子数目的增大而减小，而在 $n=2$ 、7、10、12 时出现了峰值，这说明， $NbSi_2$ 、 $NbSi_7$ 、 $NbSi_{10}$ 、 $NbSi_{12}$ 的热力学稳定性比它们相邻的团簇高。另外， $NbSi_2$ 团簇的分裂能最大，即从它上面去掉一个 Si 原子将需要更多的能量，所以它是是 $NbSi_n(n=1-12)$ 团簇中热力学稳定性最高的，这个结果和 $MSi_n(n=1-6)(M=Mo、Ir、Cr、Ag)$ 团簇结果是一致的。相反， $NbSi_8$ 团簇的热力学稳定性是最低的。

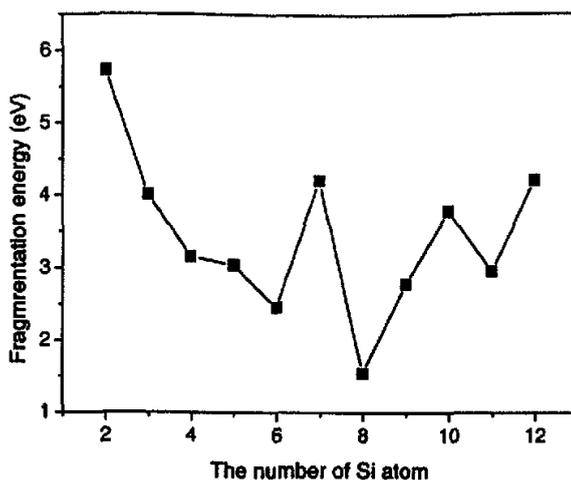


图 3-2 分裂能随 Si 原子数的变化

3.3.3 HOMO、LUMO和HOMO-LUMO 能隙

由表3-4 中列出的是个最稳定结构的HOMO(最高占据轨道的能量)、LUMO(最低未占据轨道的能量)值以及HOMO-LUMO能隙 E_{gap} 。HOMO-LUMO能隙 E_{gap} 即最高占据轨道和最低未占据轨道的能量差,这个值愈小,说明电子更容易从HOMO轨道跃迁到LUMO轨道、HOMO上的电子业更容易和其它原子的电子结合形成化学键,即该团簇的化学性能更活跃。图3-3画出了 $NbSi_n$ 团簇的HOMO-

表3-4: $NbSi_n$ ($n=1\sim 12$) 团簇的HOMO-LUMO 能隙、Nb原子电子自旋布居以及Nb原子对总磁矩的贡献。

clusters	symmetry	spin	H-L Egap	a	B	γ	δ
$NbSi$	C_{2v}	5/2	1.066	-2.09993	2.12727	4.2272	0.84544
$NbSi_2$	C_{2v}	5/2	0.395	-1.66986	2.08392	3.75378	0.75076
$NbSi_3$	C_1	1/2	1.626	-0.53934	0.20508	0.74442	0.74442
$NbSi_4$	C_1	1/2	1.92	-0.10592	0.08332	0.18924	0.18924
$NbSi_5$	C_1	1/2	1.821	-0.37667	0.15091	0.52758	0.52758
$NbSi_6$	C_1	1/2	1.611	-0.39563	0.24687	0.6425	0.6425
$NbSi_7$	C_1	1/2	1.608	-0.28863	-0.18303	0.1056	0.1056
$NbSi_8$	C_1	1/2	1.774	-0.54446	0.24905	0.79351	0.79351
$NbSi_9$	C_1	1/2	1.228	-0.63650	-0.33293	0.30357	0.30357
$NbSi_{10}$	C_1	1/2	1.485	-0.56297	-0.11395	0.44902	0.44902
$NbSi_{11}$	C_1	1/2	1.548	-0.67446	-0.43399	0.24047	0.24047
$NbSi_{12}$	C_1	1/2	1.467	-0.76992	-0.61086	0.15906	0.15906

LUMO能隙随Si原子增加的变化情况,该曲线在 $n=1、4、8、11$ 出现了峰值,说明 $NbSi$ 、 $NbSi_4$ 、 $NbSi_8$ 和 $NbSi_{11}$ 的化学稳定性比相邻的团簇要高,同时, $NbSi_2$

的化学稳定性是最弱的。另外，值得注意的是，除了NbSi₂团簇外，NbSi_n团簇的HOMO-LUMO能隙普遍比纯Si_n团簇的HOMO-LUMO能隙大^[26]，这说明在Si_n团簇中掺入一个Nb原子提高了团簇的化学稳定性。

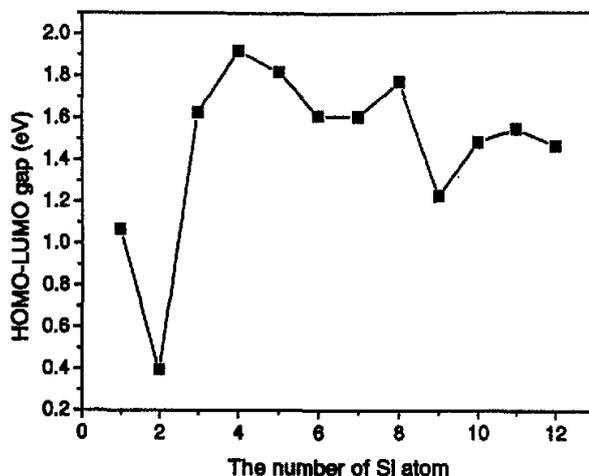


图 3-3. HOMO-LUMO 能隙随 Si 原子数目的变化

3.3.4 布居分析

NbSi_n(n=1~12)团簇的各最稳定构型中 Nb 原子的 Mulliken 净布居和自然布居数值如表 3-2 和表 3-3 所示，在 n=1 和 n=2 时都为正值，说明此时电子是从 Nb 原子转移到 Si 原子上的。在 n=3 时电子的移动方向出现了转折，在 n≥3 以后，Nb 原子的 Mulliken 净布居和自然布居都变成了负值，而且在 n 增大的过程中，总的变化趋势是越来越小，说明在 Si 原子数大于等于 3 以后，电子都是从 Si 原子相 Nb 原子移动，而且随着 Si 原子的增多，向 Nb 原子靠近的电子数目也在增多。也就是说在组成化学键的过程中，硅原子似乎对电子有一种排斥作用

对每一个 n(n=1~12)中最稳定结构的电子重叠布居（表 3-2）可以看出，Nb-Si(1)的电子重叠布居大于 Si(1)-Si(3)的电子重叠布居，而 Si(1)-Si(3)的电子重叠布居大于 Si(3)-Si(5)键的重叠布居，说明在成键过程中，Nb-Si(1)键的强度大于 Si-Si 键，Nb-Si 键对 NbSi_n 团簇的稳定性的影响是较大的。

表 3-3 给出了 NbSi_n 团簇中每一个 n(n=1~12)值中最稳定结构的电子位形结构。单个 Nb 原子在基态时，4d 轨道上有 4 个电子，但在 NbSi_n 团簇中，除了

C_{2v} 对称性的 $NbSi_2(S=5/2)$ 团簇外 (Nb 原子 4d 轨道上有 3.90 个电子), Nb 原子 4d 轨道上的电子都是大于 4 的, 最多的达到了 5.91 个, 而且随着 Si 原子数目的增多还有升高的趋势, 而这些电子都一部分是从 Nb 原子的 5s 轨道上转移过来的, 另一部分是从 Si 原子上转移过来的, 由此看来, Nb 原子的 4d 轨道在成键过程中主要起着吸收电子的作用, 在成键过程中起着最重要的作用。

3.3.5 磁性研究

表 3-4 中还列出了 $NbSi_n(n=1-12)$ 团簇中 Nb 原子的 α 电子布居、 β 电子布居、它们的差值 γ ($\gamma = |\alpha - \beta|$) 以及它对团簇总自旋磁矩的贡献 δ 。由表中看出, Nb 原子的自旋磁矩占团簇总磁矩的很大一部分, 最大达到了 84.5%, 而最小的也有 10.56%, 特别是在 $n=1, 2, 3$ 时都在 70% 以上。这说明 Nb 原子的磁性是 $NbSi_n$ 团簇磁性的主要来源, 增加 Nb 原子在 Si_n 团簇中的掺杂度, 可以很明显的增强 $NbSi_n$ 团簇的磁性。

§ 3.4 结论

通过以上分析, 得到以下结论:

1、随着 Si 原子数目的增加, Nb 原子在团簇中的位置由团簇的表面向团簇的内部移动, 当 Si 原子数目增加到 12 时, Nb 原子完全陷入了 Si 原子的包围中。

2、稳定性: 在 $n=1$ 和 2 时, 最稳定构型的稳定性随着电子多重度的增加而升高, 而当 $n>2$ 时团簇的稳定性随着电子自旋多重度的增加而降低, 在 $2 < n \leq 12$ 的范围中, 所有最稳定结构都具有低的点群对称性; 另外, 由分裂能可知, $NbSi_2$ 的热力学稳定性是 $NbSi_n$ ($n=1-12$) 团簇中最高的, 而 $NbSi_8$ 的热力学稳定性是最低的。

3、各最稳定结构中 Nb 原子的电子布局在 $n=1, 2$ 时是正的, 说明此时, Nb 原子失去电子, 而在 $2 < n \leq 12$ 时, 各最稳定结构的电子布局都为负值, 而且在 n 从 3 增加到 12 的过程中, Nb 原子电子布局的绝对值有增大的趋势, 说明此时 Nb 原子得到电子, 并且得到电子的数目越来越多。

4、 $NbSi_1, NbSi_4, NbSi_8$ 和 $NbSi_{11}$ 的化学稳定性比相邻的团簇要高, 相反, $NbSi_2$ 的化学稳定性是最低的。

5、Nb 原子的磁矩是 NbSi_n(n=1~12)团簇的总自旋磁矩的主要来源。

参考文献:

- [1] S.M. Beck, J. Chem. Phys, 1989, 90(11): 6306-6312.
- [2] J.J.Scherer, J.B.Paul, C.P.Collier, R.J.Saykally, J.Chem Phys, 1995, 102(13): 5190-5199.
- [3] C. Xiao, F. Hagelberg, J. Mol. Struct. (Theochem), 2000, 529: 241-257.
- [4] Ju-Guang Han, Frank. Hagelberg. Chemical Physics, 2001,263: 255-262
- [5] Ju-Guang Han, Frank. Hagelberg. Journal of Molecular Structure(Theochem), 2001, 549: 165-180.
- [6] Ju-Guang Han. Chemical Physics 2002.
- [7] Peng-Fei Zhanga, Ju-Guang Han^{a,b,1}, Qi-Rong Pu^c. J. Mol Struct (Theochem), 2003, 635: 25-35.
- [8] Ju-Guang Han, Yun-Yu Shi. Chemical Physics, 2001, 266: 33-40.
- [9] R. Kishi, S. Iwata, A. Nakajima, K. Kaya, J. Chem. Phys, 1997, 107(8): 3056-3070.
- [10]Dingguo Dai,S.Roszak and K.Balasubramanian J.Phys.Chem, 2000,104: 9760-9769.
- [11] Y.M. Harrick, W. Weltner Jr., J. Chem. Phys, 1991, 94(5): 3371-3380.
- [12].Parr R G, Yang W, Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford: Oxford Science,1989
- [13] A.D. Becke, J. Chem. Phys, 1993, 98(2): 1372-1377.
- [14] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B, 1988, 27: 785.
- [15] A.D. Becke, Phys. Rev. A, 1988, 38: 3098.
- [16] J.G. Han, C. Xiao, F. Hagelberg, Structural Chemistry, 2002, 13: 173.
- [17] D. Majumdar, K. Balasubramanian¹). J.Chem.Phys, 2003, 119(1): 24-33.
- [18]Min Qiu, Ming Jiang, Yu-Jun Zhao, and Pei-Lin Cao, J. Chem Phys, 1999, 110: 22.

第四章 相对论密度泛函方法研究 $\text{LaSi}_n (n=1\sim 6)$ 团簇

§ 4.1 引言

团簇的物理和化学性质是随着它的尺寸的不同而变化的，不管是从理论还是实验角度对团簇进行研究都主要集中在对它的稳定性、光学特性、电子布局特性以及化学键的类型和强度等物理和化学特性的研究。作为一种在微电子工业中很重要的半导体材料，人们对硅团簇在实验和理论上做了大量的研究^[1-11]，然而由于存在“悬挂键”，很难得到大的纯硅团簇，这就需要去找一些可行的办法来提高硅簇的稳定性。而在 Si_n 团簇中掺杂金属原子可以很好地实现这一目的。S.Beck 和Hiura 最早用光谱测定法研究了硅掺杂过渡金属的小团簇 MSi_n ($M=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; n=18$)^[12,13]；Scherer et al.^[14-16] 用“时间飞行质谱仪”的方法制备出了小过渡金属和硅的混合团簇，同时，利用激光吸收光谱测量了 CuSi 、 AgSi 和 AuSi 小混合团簇的电子特性。 La 作为应用最广泛的稀土金属，常被用来掺杂在硅团簇中，以得到新的材料。例如：由X射线衍射法和利用电子显微镜方法的研究发现镧硅混合物的薄膜在 $2\text{k}\sim 5\text{k}$ 的温度下出现了超导现象^[17]；由X射线分析、金属组织学理论的研究证实了 La_5Si_3 、 La_3Si_2 、 La_5Si_4 and LaSi 小团簇的存在等等^[18]。

虽然对 LaSi_n 进行实验研究的报道很多，但到目前为止，对其进行系统的理论研究的工作做得还很少，因此本章的目的旨在利用相对论密度泛函理论((RDFT)揭示 $\text{LaSi}_n (n=1\sim 6)$ 团簇的几何结构与稳定性、电子结构特性等。而密度泛函理论已被证明了是研究团簇的一个很有效的工具。本文中找到了系列稳定的 $\text{LaSi}_n (n=1\sim 6)$ 团簇，并对 n 不同值时最稳定构型的分裂能、束缚能、HOMO-LUMO 能隙以及 La 原子在团簇中的电子布局特性都进行了研究。

§ 4.2 研究方法

本文的计算采用的ADF(Amsterdam density function)软件^[19],ADF是专门用来做密度泛函方法计算的软件。与GAUSS软件采用高斯函数(Gaussian Type Orbitals, 简称GTO)型基组不同的是，它采用的是Slater型函数(Slater Type Orbitals, 简

称STO)作为基组来自洽的计算Kohn-Sham方程,在密度泛函(DFT)的相关-交换势(XC)方面,ADF也相当丰富。更重要的是,ADF对重金属的处理结果远比GAUSS要好,而且计算速度快。

ADF软件可以很好的利用密度泛函方法来进行原子、分子和团簇地计算。所具有的功能有:单点计算、几何优化、过渡态、频率和热力学特性、跟踪反映路径、计算任意电子组态,激发能和(超)极化率,使用含时密度泛函理论、NMR化学位移、激发能、超极化率、范德瓦尔斯系数、用QM/MM(量子力学/分子力学)混合近似处理大体系环境等。它对元素周期表中的所有元素都适用。其数据库包括了每一个元素不同尺寸的、从最小的到高质量的基组,并且在ZORA近似中的相对论计算和需要附加弥散基函数的影响计算提供了特殊的基组。

密度泛函理论的中心问题是解Kohn-Sham方程,而此步骤的关键是选取体系的交换-相关势能函数,本文采用广义梯度近似的密度泛函(GGA)(见第二章)。ADF软件提供了Pw91、Blyp、Lb94、PBE、RPBE等交换-相关势能函数,考虑到计算精度和计算量,本文选取了Beck交换能函数^[20]和Pwder相关势函数^[21]。在研究NbSi_n团簇时,由于铌和硅都属于较轻的元素,相对论影响不明显,因此可以不予考虑,但La元素属于较重稀土金属,此时的相对论效应影响明显,是必须考虑在内的一个方面,本文的研究中对相对论效应采用了ZORA(zero-orders regular approximation)^[22,23]近似。由于计算量的问题,不可能考虑原子的所有电子轨道,所以在研究中采用冻结核方法,对La原子和Si原子,分别把4d和2p以内的轨道作为冻结核。对于重元素,普通的基组容易给出极不准确的结果,ADF基组库对在ZORA近似中的相对论计算和需要附加弥散基函数的响应计算提供了特殊的基组,本文采用特殊基组triple- ζ ,同时还考虑了一级极化的影响。

我们用谐振频率来检验团簇是否稳定,若谐振频率全为正值,说明该构型是为稳定地,如果存在虚频(频率值为负数),说明该构型不稳定或是过渡态(只有一个虚频),此时需要对存在虚频的构型对应的坐标进行修改,降低其对称性,在进行优化,直到找到稳定的构型为止。为了尽可能的找出所有存在的最稳定的构型,我们最先计算对称性较高的构型,同时参考现有的已被证明是稳定的相关的团簇的坐标,再降低对称性,计算到最低的对称构型(C₁)为止。另外,所有被研究的镧-硅团簇的电子自旋多重度都考虑了1/2、3/2和5/2三种情况。

为了检验计算的可靠性,我们用相同的方法研究了Si₂团簇的性质,它的键长、谐振频率和分裂能分别是2.306 Å、463.5(cm⁻¹)和3.30eV,而实验报道的Si₂团簇的键长、谐振频率和分裂能分别分别是2.246 Å、510.98(cm⁻¹)和3.21eV^[24],我们的研究结果和实验之间符合得很好,这说明我们的研究方法是可行的。

§ 4.3 结果与讨论

表4-1给出了个团簇的几何对称性、键长、总能量和谐振频率;表4-2所给的是各最稳定构型的束缚能、La原子的Mull和Hirsh电子布局、HOMO和LUMO值以及HOMO-LUMO能隙E_{gap}。图 4-1是各团簇的几何构型。

4.3.1 几何构型与稳定性分析

LaSi团簇的几何对称性是C_{∞v},随着自旋多重度由1/2增加到5/2,La-Si键的键长分别为2.465 Å、2.596Å 和 2.856Å。很明显,键长是随着电子自旋的增大而增加的。同样的,总能量也是随着自旋的增加而升高的,其值分别是:-4.3783ev,-4.1478ev和 -3.6302ev。所以,二重态的能量是最低的,它分别比四重态和六重态的能量低0.2305ev 和 0.7481ev,因此S=1/2时,LaSi团簇是最稳定的(基态)。

在优化了所有可能的LaSi₂团簇的几何构型后,得到了C_{2v}(S=1/2, 5/2)、C_{∞v}(S=3/2, 5/2)和 D_{∞h}(S=1/2)三种稳定的构型。由图4-1可以看到,C_{∞v}和D_{∞h}是LaSi_n(n=1~6)团簇中仅有的两种直线型结构。它们的总能量比C_{2v}(S=1/2)构型高出很多,这意味着直线型的结构比其它的几何结构稳定性低。D_{∞h}构型仅在S=1/2时稳定,它的La-Si键长为2.642 Å,而在四重态和六重态时分别有两个虚频。对存在虚频的坐标稍作修改,再进行几何优化和频率分析,得到了C_{2v}构型,但频率分析发现,在四重态时C_{2v}有一个虚频,所以是过渡态。二重态和六重态都被证明是稳定的,它们的La-Si键长分别是2.7463 Å(S=1/2)和 2.7259 Å(S=5/2)。调换D_{∞h}构型中的La原子核其中一个Si原子的位置,就得到了另外一种直线型结构C_{∞v}结构,研究结果证明,在电子自旋二重态时它是不稳定的,在四重态和六重态时,其La-Si键长分别为2.771 Å 和 2.812 Å,比其它两种构型的La-Si键稍长。有表4-1的结果可以看出,LaSi₂ 团簇的总能量是随着电子自旋多重度的增加的稳

定性降低，而 $C_{2v}(S=1/2)$ 的总能量是最低的，所以它是 $LaSi_2$ 团簇的基态构型。

表 4-1: Sym: 团簇的几何对称性; R: 最短的 La-Si 键; R_1 : 最长的 La-Si 键; R_2 : 最长的 La-Si 键; E_T 总能量; Freq: 谐振频率

Cluster	Sym	Spin	R (Å)	R_1 (Å)	R_2 (Å)	E_T (eV)	Freq cm^{-1}
LaSi	$C_{\infty v}$	1/2	2.464			-4.3783	384.8
		3/2	2.596			-4.1478	336.2
		5/2	2.856			-3.6302	244.2
LaSi ₂	C_{2v}	1/2	2.7463			-9.8833	216.1
		5/2	2.7259			-7.3864	21.5
	$C_{\infty v}$	3/2	2.771			-7.6612	40.3
		5/2	2.812			-7.1161	73.2
	$D_{\infty h}$	1/2	2.642			-7.5551	50.2
LaSi ₃	C_{2v}	1/2	2.765	4.502	2.345	-14.4658	26.9
		3/2	2.755	4.357	2.2875	-13.4368	73.3
	C_{3v}	5/2	3.042		2.386	-12.7286	143.3
	$C_1(a)$	1/2	2.715	3.020	2.364	-14.43	74.6
		3/2	2.794	2.863	2.355	-14.0441	136.6
		5/2	3.045	3.0468	2.383	-12.7289	142.9
	$C_1(b)$	3/2	2.693	5.0327	2.2654	-12.9778	37.1
		5/2	2.764	5.0788	2.297	-11.587	49.7
LaSi ₄	C_{3v}	1/2	2.752	4.109	2.3602	-19.6081	178.1
		1/2	2.827	3.002	2.205	-17.3953	12.7
	C_1	3/2	2.846	4.532	2.3629	-17.5867	31.4
		5/2	2.870	3.605	2.2674	-16.7908	28.5
	C_1	3/2	2.844	4.614	2.3405	-17.7213	20.7
LaSi ₅	C_{4v}	1/2	2.820	3.594	2.3633	-23.6906	86.3
	$C_1(a)$	1/2	2.859	3.858	2.1984	-23.0507	18.3
		3/2	2.832	4.435	2.3132	-22.6160	8.7
		5/2	2.873	3.125	2.2961	-21.7752	35.5
	$C_1(b)$	1/2	2.791	4.4663	2.3742	-24.8092	107.3
		3/2	2.872	4.538	2.3541	-23.2248	61.5
	5/2	2.874	4.7055	2.3584	-21.9096	77.3	
LaSi ₆	C_{3v}	1/2	3.033	3.302	2.4320	-28.7235	72.1
	C_1	1/2	2.928	4.671	2.3	-27.3161	5.5
		3/2	2.889	4.680	2.2794	-26.308	18.5
	5/2	3.018	4.676	2.2808	-25.4297	6.0	

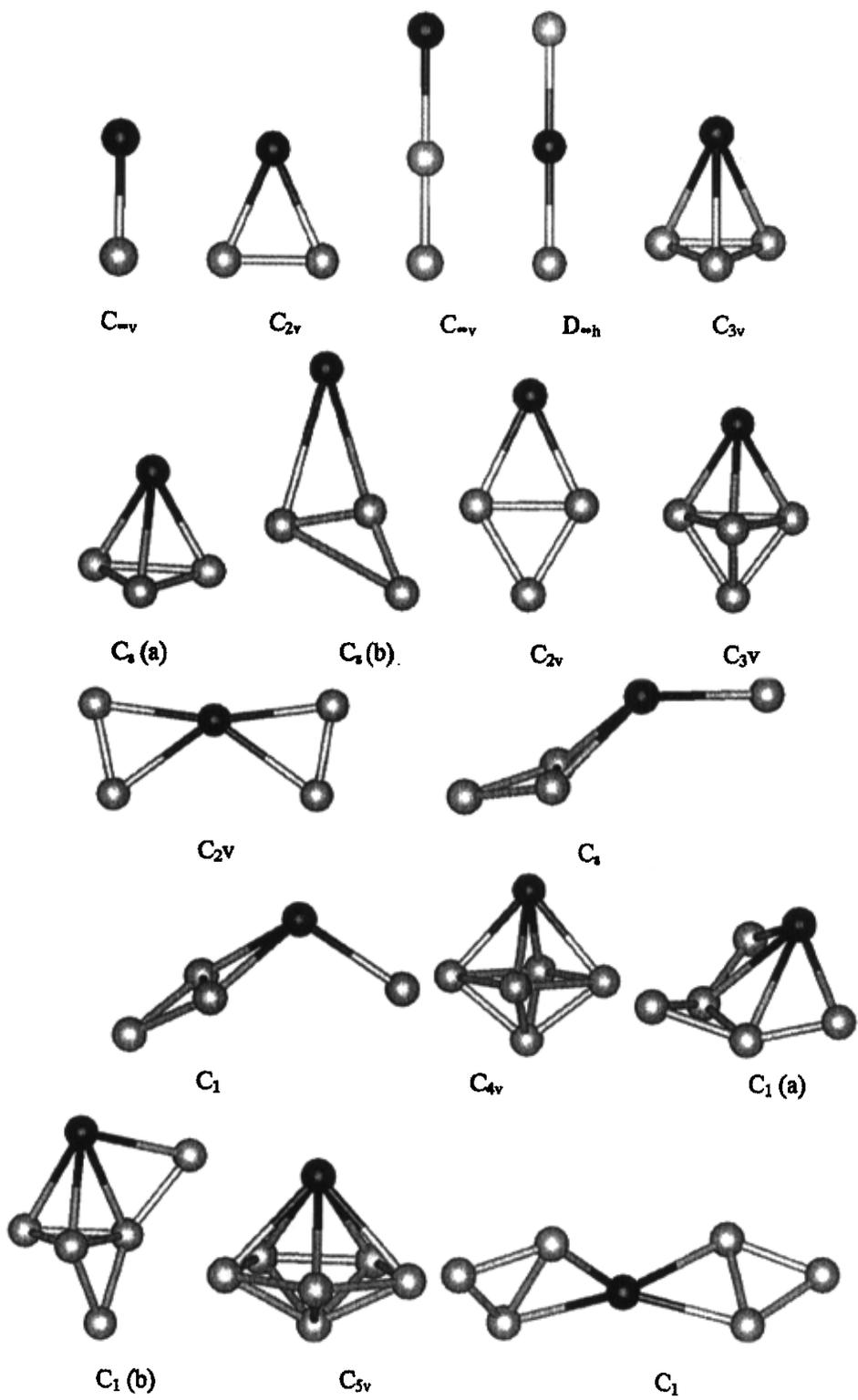


图 4-1 $LaSi_n(n=1-6)$ 团簇的几何构型

和 Si_4 团簇^[25]一样, LaSi_3 团簇可以看作由一个 Si_3 团簇的在某一位置加上一个La原子得到, 并且可以被归纳为“edge-capped” (La原子处于 Si_3 团簇边缘, 与 Si_3 团簇一起形成平面结构)和“face-capped” (La原子处于 Si_3 团簇的上方, 形成立体结构)两种类型。由图4-1可知, C_{2v} 和 C_4 (b)属于“edge-capped”结构, C_3 (a)和 C_{3v} 则属于“face-capped”结构。然而, 它和 Si_4 团簇的“edge-capped”构型的稳定性高于“face-capped”是不相同的, 表4-1中的数据显示: $C_{2v}(S=1/2)$ 构型的稳定性高于 C_{3v} 和 C_4 (a)构型, 而 C_4 (b)的总能量却是所有 LaSi_3 团簇中最高的一个, 因此, 二重态的 C_{2v} 对称结构是 LaSi_3 团簇最稳定的异构体(基态)。从构型优化的过程可以看出, 几何对称性直接影响着团簇的稳定性, 比如: 对 C_{3v} ($S=5/2$)构型的坐标稍作曲扭, 得到比它更稳 C_4 (a)构型, 而且 C_4 (a)构型的二重态、四重态和六重态都是稳定的, 相反的, 将 C_{2v} 构型扭曲成 C_4 (b)后, 其总能量有了很大的提高。另外, LaSi_3 团簇的总能量随着电子多重度的增加而升高, 说明稳定性随电子多重度的增加而降低, 而且, 除了 C_{2v} 之外, 最短的La-Si键长也随着电子多重度的增加而增加。

对 LaSi_4 团簇进行几何优化和频率分析得到了四种异构体: 属于“face-capped”类型的有 C_{3v} , C_4 和 C_1 三种结构(图1), 另一种结构 C_{2v} 可以被称为“La-centered”结构 (La原子处于四个Si原子的包围之中)。 C_{3v} 也可以看作是将一个La原子置于一个具有 C_{3v} 对称性的 Si_4 团簇的正上方, 最短的La-Si 和Si-Si键的键长分别是 2.752 Å 和 2.3602 Å, 然而在四重态和六重态时 C_{3v} 构型不存在。在重新排布了原子的位置之后, 得到了另外两种稳定的构型 C_4 ($S=3/2, 5/2$)和 C_1 ($S=3/2$)。作为 C_{3v} 构型的扭曲结构, C_4 构型和 C_1 构型有更高的能量和更长的最短La-Si键长, 它们的稳定性比 C_{3v} 构型低, 另一方面, 它们的最短Si-Si键长却比 C_{3v} 构型短。平面的 C_{2v} 在 $S=3/2$ 时有一个虚频, 这证明此时它是过渡态, 而在 $S=1/2$ 时, 它的总能量是所有相同自旋多重度的 LaSi_4 团簇中最高的, 其原因是 C_{2v} 的La原子是和四个单独的Si原子相互作用, 形成团簇的, 而其它几种构型中La原子是和一个 Si_4 (C_{3v})或者是 Si_3 (C_4 和 C_1)团簇连接在一起的。而 $C_{3v}(S=1/2)$ 构型的总能量是所有 LaSi_4 团簇中最低的, 它分别比 $C_{2v}(S=1/2)$ 、 C_4 ($S=3/2$)和 C_1 构型的能量低2.2128ev、2.0214ev和1.8886ev。由此可知, LaSi_4 团簇的稳定性和 Si_4 的几何形状有着密切的关系。

$C_{3v}(S=1/2)$ 构型是 $LaSi_4$ 团簇最稳定的。

对 $LaSi_4$ 团簇的讨论发现, C_{3v} 构型是最稳定的, 因此, 在研究 $LaSi_5$ 团簇时, 最先计算了和 $LaSi_4(C_{3v})$ 有相同结构框架的 C_{4v} 构型, 和预期的一样, 在 $S=1/2$ 时, $LaSi_5(C_{4v})$ 被证明是稳定的, 此时, 最短的La-Si键和Si-Si键的键长比 $LaSi_4(C_{3v})$ 分别长 0.068 \AA 和 0.0031 \AA , 而最长的La-Si键的键长却减小了很多(表4-1), 即同框架结构的团簇在Si原子增多时变薄了。在 $S=3/2$ 和 $5/2$ 时, 分别发现了几个虚频, 所以, 在 $S=3/2$ 和 $5/2$ 时, $LaSi_5(C_{4v})$ 是不稳定的。在对 C_{4v} 稍作变形, 进行几何优化和频率分析后, 得到了 $C_1(b)$ 构型, 它可以看作 C_{4v} 的一个扭曲结构, 在 $S=1/2$ 时, 其最短和最长的La-Si键的键长分别是 2.791 和 4.4663 \AA 。虽然 $C_1(b)$ 的对称性比 C_{4v} 低, 但在 $S=1/2$ 时, 它的能量却比后者低 1.1186ev , 因此, 它比 C_{4v} 构型更稳定一些。然而 C_{4v} 构型的另一个扭曲结构 $C_1(b)$ (图4-1)的稳定性却低一些, 这是因为对小的硅团簇来说, 笼状结构的要比其它结构稳定一些^[25], 而 C_{4v} 和 $C_1(b)$ 构型都是一个La原子连接在一个小的硅笼上。可以看出, 自旋多重度的变化对 $LaSi_5$ 团簇的稳定性有很大的影响, $C_1(a)$ 和 $C_1(b)$ 对称结构的 $LaSi_5$ 团簇在 S 的值从 $1/2$ 增加到 $5/2$ 的过程中, 其总能量是升高的。由于 C_{4v} 构型的总能量是所有 $LaSi_5$ 团簇中最低的, 因此它是 $LaSi_5$ 团簇的基态。

对 $LaSi_{3-5}$ 团簇的研究得到了一系列相同框架结构的团簇, 它们分别是 $LaSi_3(C_{2v})$, $LaSi_4(C_{3v})$ 和 $LaSi_5(C_{4v})$, 在这些构型中, La原子都是作为“帽子”被戴在了 Si_{3-5} 团簇的正上方, 在硅原子数目由3增加到5的过程中, 最长的La-Si键(La原子到处于底部的Si原子的距离)呈递减的规律变化, 分别是 4.502 \AA , 4.109 \AA 和 3.594 \AA , 或者说, La原子是逐渐在向团簇的中心移动的, 而团簇的形状是越来越扁平的。基于上述的现象, 我们计算了相同结构框架的 C_{5v} 构型的 $LaSi_6$ 团簇, 发现它在 $S=1/2$ 时是稳定的, 最长的La-Si键键长减小至 3.302 \AA , 为了弄清Si原子进一步增大时这种框架结构的团簇的几何形状变化, 我们计算了同框架结构的 $LaSi_7(C_{6v})$ 和 $LaSi_8(C_{7v})$, 但不幸的是, 它们都是不稳定的。如果浏览一下所有的 $LaSi_n(n=1-6)$ 团簇的结构特点, 不难发现在很多团簇中都存在La原子由一个或几个La-Si键和三角形的 Si_3 团簇连接的情形。 $LaSi_6$ 团簇的 C_1 构型就是这种情况, 它是由La原子通过四个La-Si键与两个 Si_3 团簇作用形成的, 然而, 总能量却高于 C_{5v} 构型, 所以 C_{5v} 构型是 $LaSi_6$ 团簇的基态。

4.3.2 分裂能和束缚能

为了进一步讨论 $\text{LaSi}_n(n=1-6)$ 团簇的稳定性、比较各团簇稳定性的高低, 本文计算了它们的分裂能和束缚能。分裂能定义为从 $\text{LaSi}_n(n=2-6)$ 团簇中移走一个Si原子后, 其总能量的变化量, 用公式: $D(n,n-1)=E_T(\text{LaSi}_{n-1})+E_T(\text{Si})-E_T(\text{LaSi}_n)$ 来计算。式中, $D(n,n-1)$ 代表分裂能, $E_T(\text{Si})$ 为用同种方法得出的Si原子的总能量, $E_T(\text{LaSi}_n)$ 和 $E_T(\text{LaSi}_{n-1})$ 取得是不同 n 对应的最稳定的镧-硅团簇的总能量。根据这个公式计算得到了 $D(2,1)$ 、 $D(3,2)$ 、 $D(4,3)$ 、 $D(5,4)$ 和 $D(6,5)$ 的值分别为4.67ev、3.7475ev、4.3073ev、4.3661ev和3.0793ev。图4-2很直观的显示了它的变化情况。由图中可以看出, LaSi_n 团簇的分裂能在 $n=2$ 和5时出现了峰值, 说明 LaSi_2 和 LaSi_5 的稳定性比相邻团簇要高, 其中 NbSi_2 团簇的分裂能是最大的, 或者说从 LaSi_2 中去到一个硅原子需要更多的能量, 所以 LaSi_2 团簇的稳定性是最高的, 相反, LaSi_6 的稳定性是 $\text{LaSi}_n(n=1-6)$ 中最低的。

束缚能由以下公式来计算: $E_b(n)=[nE_T(\text{Si})+E_T(\text{La})-E_T(\text{LaSi}_n)]/(n+1)$ 。式中, n 为Si原子的数目, $E_T(\text{Si})$ 、 $E_T(\text{La})$ 和 $E_T(\text{LaSi}_n)$ 分别为Si原子、La原子最稳定 LaSi_n 团簇的总能量, 计算结果见表4-2。束缚能随硅原子数目的变化情况如图4-2所示, 在 $n=2$ 和5时, 束缚能也出现了峰值, 这和分裂能的情况符合, 而且在 $1 \leq n \leq 5$ 时, 束缚能随着硅原子数目的增大而增大。

为了说明掺入La原子后 Si_n 团簇稳定性了的变化情况, 用相同的方法计算了 $\text{Si}_n(n=2-7)$ 团簇的束缚能, 如图4-2所示, 在总原子数为3~6时, LaSi_n 团簇的束缚能比相同原子数目的 Si_n 团簇的束缚能稍大, 说明此时, 掺入La元素提高了 Si_n 团簇的稳定性。但在总原子数为2和7是却出现了反常的情况, 掺入La元素反而降低了 Si_n 团簇的稳定性。

表 4-2. 各最稳定结构的束缚能 E_b 、Mull 和 Hirsh 电子布居、HOMO-LUMO 能隙以及 $\text{Si}_n(n=2-7)$ 团簇的 HOMO-LUMO 能隙

Cluster	Sym	spin	$E_b(\text{eV})$	Mull	Hirsh	HOMO	LUMO	$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$
LaSi	C_{2v}	1/2	1.4913	0.1833	0.4022	-3.3606	-2.8323	0.5283	0.3950
LaSi_2	C_{2v}	1/2	2.5599	0.3249	0.4618	-3.6413	-3.0644	0.5769	0.9586
LaSi_3	C_{2v}	1/2	2.85	0.3403	0.4570	-3.4264	-3.0266	0.3998	0.6287
LaSi_4	C_{2v}	1/2	3.1415	0.3876	0.4960	-4.4327	-3.9005	0.5322	2.0860
LaSi_5	$C_1(\text{h})$	1/2	3.3456	0.4315	0.4923	-4.3858	-3.7233	0.6625	2.1109
LaSi_6	C_{2v}	1/2	3.3075	0.6054	0.5196	-4.8816	-4.3117	0.5699	2.1063

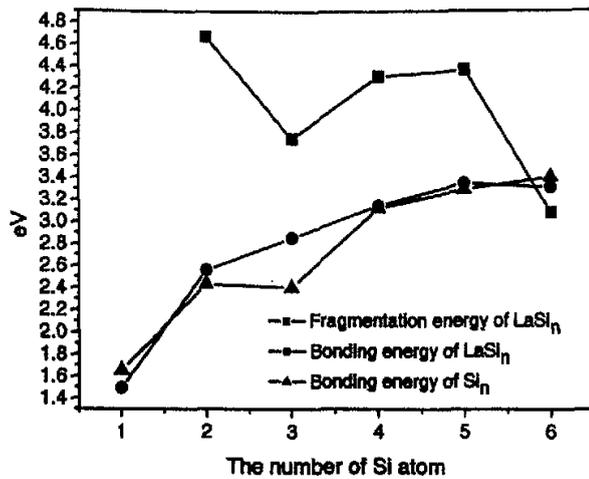


图4-2. 分裂能、束缚能随Si原子数目的变化

4.3.3 布居分析

电子的转移特点主要是由电子的布局特性来表示的，图4-3显示的是不同的 n 值对应的最稳定结构中La原子的Mull布居和Hirsh布居，具体数值见表4-2。可以看出，La原子的电子布居都是大于零的值，说明在 LaSi_n ($n=1\sim 6$)团簇中，镧原子总是失去电子，而硅原子总是得到电子的。图4-3显示，随着Si原子的增多，La原子的Mull布居呈上升趋势，说明Si原子的电负性大于La原子的电负性，在 LaSi_n ($n=1\sim 6$)团簇中硅原子比镧原子更容易得到电子，随着硅原子的增多，镧原子失去的电子也就增多了。Hirsh布居总的变化趋势也是随着Si原子的增多而上升的，但在上升的过程中却出现了奇-偶震荡的现象，即 n 位奇数时Nb原子的Hirsh布局比排在它前面团簇Nb原子的Hirsh布局有所减小。所以，在 $n=2、4、6$ 时，Nb Hirsh电子布居比相邻的团簇稍高。

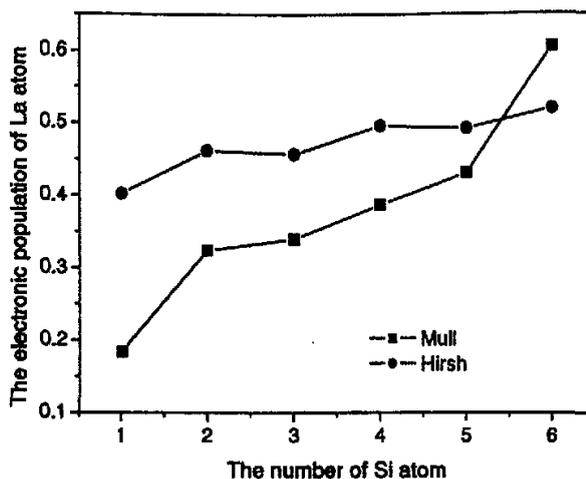


图4-3. La原子的Mull和Hirsh电子布居随Si原子数目的变化

4.3.4 HOMO-LUMO 能隙

HOMO 指的是La原子最高占据轨道的能量，LUMO 对应的是La原子最低未占据轨道的能量，HOMO-LUMO E_{gap} (HOMO和LUMO 的能隙)直接影响着团簇的化学活性和导电性，图4-4显示了各最稳定结构中，随着硅原子的增多，HOMO-LUMO E_{gap} 的值的变化的情况，具体数值见表4-2。LaSi_n(n=1~6)都属于半导体，而LaSi₃的HOMO-LUMO E_{gap} 值最小，其化学活性比其它的团簇要强一些，它更容易和别的物质发生化学反应，相反，LaSi₂和LaSi₅团簇的化学活性是较低的。

用同种方法计算了Si_n(n=2~7)团簇的HOMO-LUMO gaps，各最稳定结构的能隙如图4-4所示，在总原子数目大于2以后，Si_n团簇的HOMO-LUMO 能隙均远大于LaSi_n团簇，说明，在Si_n 掺入了La元素后，降低了团簇的化学稳定性。它们的化学稳定性却有相似的变化规律，如都在原子总数达到3和6时出现了峰值，在总原子数为4时有最小值。

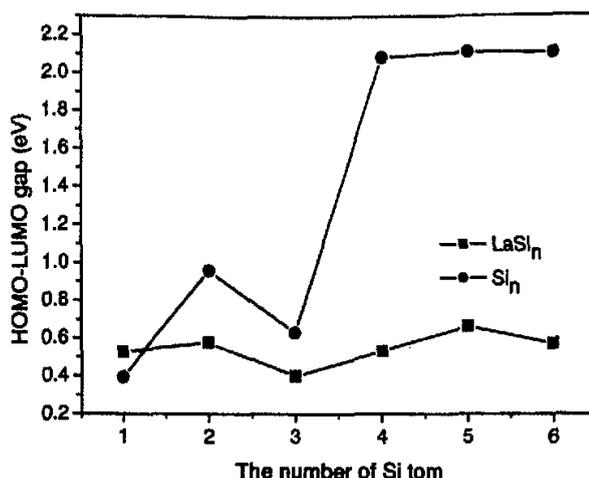


图4.4. HOMO-LOUMO 能隙随Si原子数目的变化

§ 4.4 结论

通过以上对 LaSi_n ($n=1\sim 6$)分析, 可得到下面的结论:

1、得到了一系列稳定的 LaSi_n ($n=1\sim 6$)团簇, 其中 $C_{\infty v}$ ($n=1, S=1/2$)、 C_{2v} ($n=2, S=1/2$)、 C_{2v} ($n=3, S=1/2$)、 C_{3v} ($n=4, S=1/2$)、 $C_{1(b)}$ ($n=5, S=1/2$)和 C_{3v} ($n=6, S=1/2$)分别是不同的 n (硅原子的数目) 值对应的最稳定构型, 所有团簇的稳定性都是随着电子自旋多重度的升高而降低的;

2、 LaSi_3 (C_{2v})、 LaSi_4 (C_{3v})、 LaSi_5 (C_{4v})和 LaSi_6 (C_{3v})属于相同结构框架的构型, 随着硅原子数目的增多, 它们的变的更加扁平, La原子有向团簇中心移动的趋势;

3、分裂能的结果显示, LaSi_2 团簇的热力学稳定性最高, 而 LaSi_6 的热力学稳定性最低, 束缚能却随着 n ($n=1\sim 5$)的增大而升高, 但在 $n=6$ 时又有所下降; 在总原子数为3~6时, 掺入的La元素使 Si_n 团簇的热力学稳定性有了一定的提高。

4、由电子布局可知: La原子的电负性比硅原子的电负性低, 随着硅原子数目的增多, 镧原子丢失的电子数目也在增多;

5、 LaSi_n ($n=1\sim 6$)都属于半导体, 其中 LaSi_3 的化学稳定性是最弱的, 化学活性是最强的, 和 Si_n 团簇相比发现在总原子数大于2以后, 掺入La元素反而降低了 Si_n 团簇的化学稳定性。

参考文献:

- [1] M.FJarrod, *Science* 252, 1085(1991).
- [2] L.A.Bloomfield, R.R.Freeman, W.L.Brown, *Phys. Rev. Lett.* 54, 2246(1985)
- [3] S.Li, R.J.Van Zee, W.Weltner, Jr, K.Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* 243, 275(1995)
- [4] K.Raghavachari, V.Logovinsky, *Phys. Rev. Lett.* 55, 2853(1985)
- [5] K.Raghavachari, C.M.Rohlfing, *J.Chem.Pyhs.* 84, 5673(1986)
- [6] K.Raghavachari, C.M.Rohlfing, *J.Chem.Pyhs.* 89, 2219(1988)
- [7] E.Kaxiras, K.Jackson, *Phys. Rev. Lett.* 71, 727(1993)
- [8] U.Rothlisberger, W.Andreoni, M.Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 72, 665(1994)
- [9] K.M.Ho, A.A.Shvartsburg, B.Pan, Z.Y.Lu, C.Z.Wang, *Nature(London)* 392, 582(1998)
- [10] F.Hagelberg, J.Leszczynski, V.Murashov, *J. Mol. Struct: THEOCHEM* 454, 209(1998)
- [11] I.Rata, A.A.Shvartsburg, M.Horoi, T.Frauenheim, K.W.Michael Siu, K.A.Jackson, *Phys. Rev. Lett.* 85, 546(2000)
- [12] S.M.Beck, *J.Chem.Pyhs.* 90, 6306(1989)
- [13] H.Hiura, T.Miyazaki, T.Kanayama, *Phys. Rev. Lett.* 86, 1733(2001)
- [14] J.J.Scherer, J.B.Paul, C.P.Collier, R.J.Saykally, *J.Chem.Pyhs.* 102, 5190(1995)
- [15] J.J.Scherer, J.B.Paul, C.P.Collier, R.J.Saykally, *J.Chem.Pyhs.* 103, 113(1995)
- [16] J.J.Scherer, J.B.Paul, C.P.Collier, A.O.Keefe, R.J.Saykally, *J.Chem.Pyhs.* 103, 9187(1995)
- [17] A.Travlos, N.Salamouras, *Pergamon*, 48, 13~14(1997)
- [18] M.V.Bulanova, P.N.Zhel'tov, K.A.Meleshevich, *Journal of Alloys and Compounds*, 329, 214~223(2001)
- [19] G.Te Velde, E.J.Baerends, *J.Comput.Phys* 99, 84(1992)
- [20] A.D.Beecke, *Phys. Rev. A* 38, 2398 (1988)

- [21] J.P.Perdew, Phys. Rev. B 33, 8822 (1986) ; 34, 6937 (1986)
- [22] E.van Lenthee, J.Bearends, J.G. Snijders, J. Chem. Phys. 101, 9783(1994)
- [23] E.van Lenthee, J.G. Snijders, J.Bearends, J. Chem. Phys. 105, 6505(1996)
- [24] K.P.Huber, G.Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979)*
- [25] Min Qiu, Ming Jiang, Yu-Jun Zhao, and Pei-Lin Cao, J. Chem Phys, 110, 22.(1999)
- [26] F. Hagelberg, J. Leszczynski, V. Murashov, J. Mol. Struct.: THEOCHEM 454, 209 (1998).

总结与展望

一、总结

本文采用密度泛函方法,以 Gaussian 和 ADF 程序为工具对 NbSi_n ($n=1\sim 12$) 和 LaSi_n ($n=1\sim 6$) 团簇进行了研究。分别得到了一系列稳定的 NbSi_n ($n=1\sim 12$) 和 LaSi_n ($n=1\sim 6$) 团簇,并预测了它们的稳定性和电子属性,对寻找新的功能材料有一定的指导意义。

Nb 和 La 分别属于过渡金属和稀土金属元素,它们的最外层电子排布有很大的区别,因此,在成键过程中必将表现出很大的差异。

通过前面的研究我们发现:

1、 NbSi_n ($n=1\sim 12$) NbSi_n 在 n 取 3 到 12 之间的值时,最稳定构型具有低的点群对称性;而 LaSi_n ($n=1\sim 6$) 团簇的最稳定构型大多具有较高的点群对称性,而且和 Si_n 团簇具有相似的框架结构;所以,对称性低的 NbSi_n ($n=1\sim 12$) 团簇对应着较高的稳定性,相反对称性较高的 LaSi_n ($n=1\sim 6$) 团簇对应着较高的稳定性;

2、所有的 LaSi_n ($n=1\sim 6$) 团簇的稳定性都是随自旋多重度的增加而降低,而某些 NbSi_n 团簇却出现了反常,如 NbSi 和 $\text{NbSi}_2(C_{2v})$ 团簇的稳定性随自旋多重度的增加升高;

3、除了 NbSi_2 外, NbSi_n ($n=1\sim 12$) 团簇的各最稳定结构的 HOMO-LUMO 能隙均大于相同原子数目的纯硅团簇,说明掺入的过渡金属 Nb 使团簇的化学稳定性有了改善,但对稀土金属 La 却得到了相反的结论,在 Si_n ($n=2\sim 7$) 团簇中掺入 La 反而使其化学稳定性大大降低;

4、在 $n=1$ 和 2 时,电子是从 Nb 原子向硅原子转移,转移转量随 n 下降,在 n 大于等于 3 以后,电子的转移方向发生了改变,随着 n 的增大 Nb 原子越来越多地得到电子。而所 LaSi_n ($n=1\sim 6$) 团簇中, La 原子都是失去电子,且随硅原子的增多失去的电子数目也增多;

5、另外,这两种团簇在分裂能、束缚能的变化规律上也显示了极大的差异。

综上所述:由于本身电子结构的差异,过渡金属和稀土金属在掺入 Si_n 团簇形成新团簇后,不管在几何构型、稳定性的变化,还是在电子转移个方面都表现出了极大的差异。在我们所研究的这几方面性质中,很难发现它们有什么相似的

特点。

二、今后打算

通过对本课题的研究，本人对材料设计科学有了一定的认识，对材料设计科学的理论基础量子化学有了一定的了解，对密度泛函理论也有了进一步的理解。同时，也知道了科学理论研究的艰辛，明白了一个道理，那就是要在科学上取得一点成绩，必须付出很大的努力和汗水，这将促使我在以后的工作和学习中保持谦虚、谨慎的态度和努力上进的精神面貌。

前面的研究使我们对过渡金属 Nb 和稀土金属 La 的小团簇有了初步的认识。而当前，对过渡金属掺杂硅团簇已经有了大量的研究，并找到了一些共同的规律，但对稀土金属掺杂硅团簇的理论研究工作做得仍然很少，所以在今后的工作中，我们打算对其他的一些常用的稀土金属的小团簇进行研究，希望能发现稀土小团簇的一些共性；同时，对相应的荷电团簇进行研究，弄清带电荷的稀土金属掺杂硅团簇的相关性质；另外，由于稀土金属的发光特性已经被越来越多的实验研究过，并且也得到了很广泛应用，因此，我们打算研究一下稀土小团簇的激发态，来揭示它的发光规律。

发表和待发表的文章

- 1、赵普举, 侯榆青, 郭平, 陈浩伟, 任兆玉, 密度泛函方法研究 NbSi_n ($n=1\sim6$) 团簇, 西北大学学报 (自然科学版), 2005, 35 (3): 277-283。
- 2、A relative density function investigation of the structure and electronic propertied of LaSi_n ($n=1\sim6$) cluster. 待发表。
- 3、李锋, 侯榆青, 陈浩伟, 郭平, 赵普举, 任兆玉, 密度泛函方法研究 NiSi_n ($n=1\sim6$) 团簇, 西北大学学报 (自然科学版), 2005, 35 (4)。
- 4、李婷, 胡晓云, 张德恺, 赵普举, 溶胶-凝胶法制备稀土发光材料研究进展, 西北大学学报 (自然科学网络版), 2005, 3 (3): 0136。

致 谢

衷心的感谢我的导师侯洵院士为我提供了这个良好的学习条件，侯先生严谨求实治学态度使我深受教育、渊博的知识和对问题敏锐的洞察力使我获益良多，在此向侯先生表示深深的敬意。

任兆玉老师在论文的选题和研究过程中给予了大量的帮助和指导，倾注了大量的心血，付出了很大的耐心和辛劳。在此我向任老师表示衷心的感谢。另外，任老师良好的敬业精神、坚毅宽厚的人品、以诚待人的高尚人格，使我深受感动。

在完成本论文期间，师姐郭平在理论基础和计算方法上给予了极大的帮助，正是在她的帮助下，我才能顺利地完成了论文，在此向她表示深深的谢意。

感谢韩聚广老师对我的指导。

感谢贾丽超、赵润宁、杨阿平、李锋博士、高级开、惠占强、郑继明、张崇辉等老师和同学对我的帮助和鼓励。

感谢西北大学光子所的白晋涛教授、刘秀娟、赵云清、侯影丽老师以及光子所所有的老师和工作人员的辛勤工作。