

## 摘 要

本文采用密度泛函理论，利用Dmol<sup>3</sup>软件，分别研究了掺杂的半导体团簇Ge<sub>n</sub>B( $n=12\sim 19$ )和Ge<sub>n</sub>Co( $n=1\sim 13$ )的几何结构，电子性质和磁性，得到了稳定的结构和一些独特的性质。详细讨论如下：

采用RPBE交换-关联势，对Ge<sub>n</sub>B( $n=12\sim 19$ )团簇的研究结果表明：掺杂后团簇的平均结合能增大，团簇的稳定性有所增强；这些团簇具有较大的能隙；Ge<sub>n</sub>B团簇的最低能量结构包含两种基本的结构单元：Ge<sub>9</sub>及Ge<sub>10</sub>结构单元；B原子嵌套在Ge<sub>n</sub>团簇中和B原子替代Ge<sub>n+1</sub>团簇中的Ge原子是构成Ge<sub>n</sub>B团簇的两种基本生长模式；在所研究的团簇中，Ge<sub>17</sub>B团簇具有相对较高的稳定性。

对过渡金属元素Co掺杂的半导体团簇Ge<sub>n</sub>Co的结果表明：Co原子的掺杂可使团簇的结构更稳定；在Ge<sub>n</sub>Co团簇中没有发现磁矩淬灭现象，这和已有的关于Si<sub>n</sub>Fe和Si<sub>n</sub>Co团簇的研究结果有所不同。我们从轨道和电荷角度讨论了磁矩没有发生淬灭的原因。和主团簇相比，掺杂后团簇的能隙降低，表现出类金属性质。

**关键词：** Ge<sub>n</sub>B团簇； Ge<sub>n</sub>Co团簇； 几何结构； 电磁性质； 密度泛函理论

## Abstract

In this thesis, we present the investigation about the geometry, the electronic and magnetic properties of the B doped germanium  $\text{Ge}_n\text{B}$  cluster and the cobalt doped germanium  $\text{Ge}_n\text{Co}$  cluster using the density functional theory (DFT).

The growth behavior and electronic properties of the B dopant  $\text{Ge}_n\text{B}$  clusters have been investigated using the first-principles method. According to the results, the dopant B atom can enhance the stability of the pure clusters; the  $\text{Ge}_n\text{B}$  clusters have big HOMO-LUMO Gaps. There are two different models capable of forming  $\text{Ge}_n\text{B}$  clusters, which are the cluster with B atom concaved in  $\text{Ge}_n$ , and the cluster obtained from one Ge atom of the  $\text{Ge}_{n+1}$  substituted by one B atom. And the  $\text{Ge}_n\text{B}$  clusters have two structure elements that are  $\text{Ge}_9$  cluster and the  $\text{Ge}_{10}$  cluster. The  $\text{Ge}_{17}\text{Co}$  cluster is more stable than its neighbor clusters.

The growth behavior and magnetic properties of the  $\text{Ge}_n\text{Co}$  clusters have been investigated using the density functional theory with the Dmol<sup>3</sup> software. The doping of the Co atom enhances the stability of the host  $\text{Ge}_n$  clusters. Unlike the transition-metal doped  $\text{Si}_n$  clusters, the quenching of magnetic moments has not been found in the  $\text{Ge}_n\text{Co}$  clusters. It may have relation with the orbital and the charge of the Ge and Co atoms.

**Key Words:**  $\text{Ge}_n\text{B}$  clusters,  $\text{Ge}_n\text{Co}$  clusters, geometry, electronic, magnetic properties, DFT

## 关于学位论文独立完成和内容创新的声明

本人向河南大学提出硕士学位申请。本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立完成的，对所研究的课题有新的见解。据我所知，除文中特别加以说明、标注和致谢的地方外，论文中不包括其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包括其他人为获得任何教育、科研机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同事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了谢意。

学位申请人（学位论文作者）签名：\_\_\_\_\_

20 年 月 日

## 关于学位论文著作权使用授权书

本人经河南大学审核批准授予硕士学位。作为学位论文的作者，本人完全了解并同意河南大学有关保留、使用学位论文的要求，即河南大学有权向国家图书馆、科研信息机构、数据收集机构和本校图书馆等提供学位论文（纸质文本和电子文本）以供公众检索、查阅。本人授权河南大学出于宣扬、展览学校学术发展和进行学术交流等目的，可以采取影印、缩印、扫描和拷贝等复制手段保存、汇编学位论文（纸质文本和电子文本）。

（涉及保密内容的学位论文在解密后适用本授权书）

学位获得者（学位论文作者）签名：\_\_\_\_\_

20 年 月 日

学位论文指导教师签名：\_\_\_\_\_

20 年 月 日

# 第一章 团簇简介

## 1.1 团簇的基本性质

一般来说, 团簇是由有限数目(几个至上千个)的原子、分子或离子通过一定的键合方式(物理或者化学结合力)构成的相对稳定的微观或亚微观聚集体 [1]。其广泛存在于自然界和人类实践活动中, 如烟、云雾、宇宙尘埃、甚至岩石中, 涉及到许多物质运动过程和现象, 如催化、燃烧、晶体生长、成核、凝固、相变、溶胶、照相、薄膜形成和溅射等。团簇的尺寸处于原子和宏观体系之间, 本身具有多样性和奇异性, 是实验和理论研究的一个重要对象。

团簇的几何构型、电子结构、磁性和光学性质等方面, 既不同于气态下游离的单个原子或分子, 也不同于凝聚态下的宏观液体或固体, 并且也不能从单体和体相的性质通过内插或外延的方法得到。因此, 有人把团簇看成是介于原子、分子和凝聚态之间的物质结构的新层次 [2]。

作为尺寸介于宏观与微观的新体系, 团簇具有许多独特的性质。下面主要介绍团簇的尺寸效应、表面效应以及团簇独特的电磁性质。

### 1.1.1 尺寸效应

物质由原子生长成为分子、微晶进而呈现宏观物体的过程中, 随着尺寸的增加, 其物理、化学等性质不断变化, 所适用的物理或者化学理论也不尽相同。例如, 原子数目在10个以下的分子, 具有分立的电子能谱, 遵从量子力学规律和分子轨道理论; 而原子数目大于 $10^5$ 个的微晶则主要用能带理论来描述。

对于团簇而言, 其尺寸较小, 在光、电、磁、热力学等性质上出现异于体相和分子的特点, 例如光吸收显著增加、超导相向正常相转变、金属熔点降低、微

波吸收增强等。而这些性质又和团簇的尺寸紧密相关。随着团簇尺寸的变化，其性质也会发生显著的变化。因而，研究团簇随着尺寸的变化特点对于团簇物理而言具有十分重要的意义。

在团簇物理学中，人们对团簇尺寸效应的关心主要表现在两个方面。

一方面，在团簇的尺寸由小变大的生长过程中，其生长序列对团簇尺寸的依赖关系。在团簇的生长过程中，随着团簇尺寸的增加，其性质会振荡变化，在某些尺寸下，具有特殊的稳定性和其他性质，而在其他尺寸下，则不具备这种特殊的性质。例如，对于碱金属 $\text{Na}_n$ 团簇来说，其在 $n=8$ 、20、40、58、92时特别稳定，称之为“幻数”。寻找团簇的幻数结构特征并以此来寻求更加稳定的结构成为当前团簇研究中的一个重要问题。

另一方面，其电子结构和电子性质如何随团簇的尺寸增加而发展变化的。例如，单个Si原子的能级是分立的，而两个原子结合在一起，其电子能级则出现 $\sigma_u$ 、 $\sigma_g$ 、 $\pi_u$ 和 $\pi_g$ 等若干组态。随着原子数目增多，分立能级结合成能带，出现满带、未满带以及两者间的能隙。尽管有些半导体团簇的尺寸为几到几十纳米（例如，直径为7nm的CdS和14nm的GaAs）时，团簇内部已经是晶体结构，但仍然会出现分立能级的特征。这称之为团簇的量子尺寸效应 [3]。

### 1.1.2 表面效应

团簇具有很高的表体比，当原子数目 $n$ 较大时，采用液滴模型，表面原子与体原子的数目比为

$$F = \frac{n_s}{n} = \frac{4}{n^{1/3}} \quad (1.1)$$

其中， $n_s$ 表示团簇表面的原子个数，而 $n$ 表示团簇总的原子个数。显然，随着 $n$ 的减小， $F$ 将会迅速增大。当团簇的半径降到 $10\text{\AA}$ 时，表面原子的比例将达

到90%以上，原子几乎全部集中在了团簇的表面。这些表面原子易于和其它原子结合，具有很高的化学活性。因此，团簇在表面吸附，催化等方面，表现出了完全不同于体相的性质，具有很好的应用前景。

### 1.1.3 团簇的电磁性质

单个原子的磁矩可由电子轨道角动量和自旋量子数精确的确定。固体中长程磁有序不再是单个原子的磁性简单相加，而是原子间通过库仑相互作用和泡利不相容原理的集体效应 [4]。这些交换作用可以产生磁矩排序（铁磁性）或反向排序（反铁磁性）或者磁矩更复杂的排列。另外，大块铁磁性金属Fe、Co、Ni等的平均原子磁矩分别为 $2.22\mu_B$ 、 $1.6\mu_B$ 和 $0.6\mu_B$ 。这些非整数磁矩可以由3d电子非局域性以及3d和4s电子在整个晶格中巡游的能带理论来得到 [1]。然而，由于团簇的尺寸限制，团簇的磁矩如何随团簇的尺寸变化？团簇的磁矩能否用通常的巡游电子能带解释？以及，如果不能利用通常的理论解释，那么怎样来解释团簇的磁矩的新特性？这是团簇物理所要考虑的新问题。

下面简单介绍过渡金属团簇磁矩以及掺杂团簇磁矩的一些特性。作者对过渡金属掺杂 $Ge_n$ 团簇的磁性做了一些简单的计算研究，并对比过渡金属掺杂 $Si_n$ 团簇的磁性，做了一些有益的讨论，并取得一些成果。详细结果参见第四章。

#### 1.1.3.1 过渡金属团簇的磁矩

过渡金属和稀土元素的原子一般是顺磁的，在磁场作用下，磁矩会沿着磁场方向排列，除去磁场后则没有剩余磁矩。少数元素是铁磁性的，在晶化时就有一固定磁矩，但是每个原子磁矩在顺磁和铁磁态是不一定相同。例如，Fe原子顺磁矩为 $6\mu_B$ ，而bcc块体Fe在低于1043K温度下是铁磁性的，每个原子的平均磁矩为 $2.22\mu_B$ 。磁矩减小和分数型是铁磁性过渡金属的共同特征，它们与处于退定域

态的3d电子交换作用有关 [1]。

用分子束方法能在原子级水平上控制和选择各种元素团簇的尺寸，因而可以研究从原子到固体磁有序的演变。实验上测量团簇磁矩的方法是在Stern-Gerlach测量原子磁矩的基础上加以改进的。由于团簇作为一个整体，其转动角动量和自旋发生耦合，影响团簇磁状态的布居分布。实验上给出的平均磁矩是其本征磁矩相对于外场排布的程度。

对Fe, Co, Ni团簇的研究结果表明 [5,6]，团簇的磁矩在总体上随着团簇尺寸的增加而减小，最后在 $n = 500$ 左右是达到块体值。然而，下降的过程不是单调的，在某些尺寸是会振荡。例如，Co和Ni团簇在 $n = 13, 55, 147, 309, 561$ 处可以形成二十面体结构，含有这些原子数目的团簇应该有比较小的磁矩 [7]。

Khanna等 [8]提出，铁磁性物质的小团簇具有超顺磁弛豫，即假定团簇尺寸小于磁畴的临界尺寸时，团簇中原子磁矩将按铁磁性排布，并且磁各向异性能量比热能小得多，使团簇具有顺磁原子的特性：无外场时，任何一个给定方向的纯磁化为零；加上外场，团簇则产生磁矩，所需要的时间与弛豫时间有关。

铁磁性过渡金属团簇的磁性主要来源于巡游d电子的自旋交换作用。Vega等 [9]证明，在 $Fe_n$ 团簇中，s和p电子对磁矩的贡献小于d电子的10%，因此可以近似忽略s和p的影响。需要指出的是，不同的团簇结构，所得到的结果不尽相同。例如，尺寸较小是，采用直角d带模型， $Co_n$ 团簇具有截角八面体结构时理论和试验数据符合的较好；而当团簇的尺寸较大时，截角八面体结构的理论数据要比实验数据大，这可能和团簇出现六角密堆积结构有关。因此，深入研究团簇磁性的主要来源，提出合理的理论模型，以及得出合理可靠的团簇结构，是目前团簇物理学所面临的一个重要课题。

除了铁磁性金属团簇外，理论上预言，一些非磁性元素（例

如Cr、V、Rh、Ru等)所构成的团簇,也有可能出现一定的磁矩。然而,理论和试验存在一些偏差。例如,实验上观察到Rh团簇出现自发磁化,其中 $Rh_{15}$ , $Rh_{16}$ , $Rh_{19}$ 呈现异常大的磁矩。然而, $Pd_n$ , $Ru_n$ 团簇在 $12 \leq n \leq 100$ 的范围内没有观察到磁性。理论和试验上的这些偏差,促使人们不断的寻求合适的理论模型。

### 1.1.3.2 掺杂团簇的磁性

研究掺杂原子局域磁矩对于了解合金和自旋玻璃等复合系统中磁性杂质的行为很重要。金属中3d离子的磁性和主体中传导电子的类型有关 [10,11,12]。sp带合金中的3d离子呈离子型磁性,其磁性行为受到原子内部关联的驱动,而其非磁性则主要受自旋波动控制,起源于3d电子同sp带电子之间的反铁磁交换。这种离子型图像可以推广到碱金属主体中4d离子的磁性 [11]。另一方面,过渡金属主体中的杂质情况不同,杂质4d态与主体金属d带杂化也对局域磁矩起重要作用 [11,12]。研究掺杂团簇的磁性可提供孤立原子的局域电子在团簇范围内开始退定域、最后到块体完全巡游过程的磁性变化、团簇配位数的降低和对称性的提高如何使能带变窄、铁磁性物质磁性增强、非铁磁性物质磁化等 [13,14]。因此,一个团簇中杂质的局域磁化可能和固态及薄膜均不相同。

### 1.1.4 半导体团簇

半导体团簇是由以共价键结合为特征的C、Si和Ge等元素原子构成的。这不意味着半导体团簇就是就是半导电的。由于共价键的方向性和饱和性,键的作用比较突出,对于半导体团簇的结构和幻数序列会产生影响。最早引起关注的半导体团簇是C团簇,特别是 $C_{60}$  [15]的发现,由于其独特的性质,引起人们广泛的重视。

由于Si和Ge元素和C元素在元素周期表中，处于同一个主族，同时在Si和Ge块体又是半导体材料，因而人们自然希望寻找到具有类似与C<sub>60</sub>结构的、具有独特性质的Si或者Ge的稳定团簇。由于共价键在半导体团簇的形成和稳定性方面具有十分重要的意义，因此在研究过程中，必须注意不同元素的键和方式已经悬挂键的影响。一般来说，Si和Ge具有不同的成键方式。Si比较倾向于sp<sup>2</sup>杂化方式，因而Si团簇比较容易形成环状结构；而Ge团簇比较倾向与sp<sup>3</sup>杂化，因而其结构一般与Si团簇不一样。然而，由于团簇的尺寸效应和表面效应，团簇具体的成键方式、幻数结构、电磁性质和具体的化学环境（例如掺杂元素种类等）密切相关，不能简单的一概而论。因而，对半导体团簇的研究是复杂的。但也正是如此，更加激发了人们研究的兴趣和热情。目前，半导体团簇的研究方向已经朝着掺杂和大尺寸的方向努力。

本人在研究生期间，密切关注半导体团簇的发展，先后调查研究了B元素掺杂对Ge<sub>n</sub>团簇的结构及稳定性的影响，以及Co元素掺杂对Ge<sub>n</sub>团簇的影响和与众不同的磁性，取得了一些成果。具体内容，本文第3和第4章将有详细讨论。发表的相关文章在附录中。

## 1.2 团簇的研究方法

### 1.2.1 试验方法

怎样制备样品，以及怎样对这些制备好的样品的信息进行检测和分析，这是团簇物理的试验研究中需要充分考虑的问题。下面就从这两个方面分别做简单介绍。

#### 1.2.1.1 团簇的制备方法

实验上研究团簇的第一步，就是制备大量的可供研究使用的团簇。通过类比

碳纳米管研究的发展可以说明这一点。碳纳米管最早是在1991年由Iijima用碳弧法制得的烟灰中观测到的 [16]。1993年开始用过渡金属催化的方法合成单壁碳纳米管 [17], 但是直到1995年, 人们通过气相生长法 (以Fe为催化剂, 在低压苯气氛中) 可以得到大量的碳纳米管之后 [18], 碳纳米管的物理性质研究才真正开展起来。团簇的制备方法, 大体上可以分为物理制备法和化学合成法。

### (一)、物理制备法

#### 1. 气相凝聚法 [19,20]

利用加热蒸发或者激光蒸发的方法, 得到大量的单体 (即单原子或小团簇), 然后通过惰性气体原子碰撞或绝热膨胀使单体冷却, 在冷却过程中单体聚集, 得到团簇。热蒸发和气体冷凝法是最早用来产生和研究原子团簇的方法, 至今仍广泛应用于制备大团簇和纳米固态材料。

#### 2. 溅射法 [21]

利用高能粒子轰击靶固体表面, 产生的次级粒子中, 会有大量的团簇。通常使用的高能粒子, 是能量为几千到几万电子伏的惰性气体原子或离子, 如Ar和Xe等。由于使用离子质谱仪收集产物, 因此只能得到带电荷的团簇。一般情况下, 产物只带一个单位的正电荷或负电荷。温度、轰击粒子的能量、靶固体的晶相和晶面都会对产物有着较大的影响。

#### 3. 离子发射法 [22]

一般是由半径几微米的钨针尖, 在高压下产生强电场, 将粘附于其上的液态金属发射出去, 可以得到带多个电荷的团簇。例如可以使用这种方法得到带3个单位正电荷的锆团簇。

### (二)、化学合成法

用胶体化学、共沉淀、水解等化学方法, 也可以得到团簇 [23]。例如溶液中

的沉淀反应，通过加入胶体对产物进行包裹保护，可以阻止产物的不断聚集，从而得到尺度在几个纳米以上的团簇。目前通过精细控制，已经可以通过合成的方法得到尺寸在10nm以下的团簇。除此之外，化学气相沉积法（CVD）也可以用于团簇的合成，利用挥发性金属化合物蒸汽在气相中进行热分解，再与氧气或甲烷等气体反应而沉积下来，可以得到氧化物或碳化合物等纳米团簇。

### 1.2.1.2 团簇物理的检测和表征

对得到的团簇进行实验上的检测和表征，是团簇研究的重要环节。可以由此得到团簇的组成和结构等大量信息。总的来说，可以把检测方法分为直接检测和间接检测两种。直接方法可以直接得到团簇的大小、结构等信息，而间接方法则得到一些间接的数据，需要结合其它结果，例如理论计算，才可以确定团簇的结构和组成等信息。

#### （一）、直接检测法

##### 1. 质谱

质谱是检测气相团簇的组成、尺寸和尺寸分布信息最简单的方法。前面介绍的几种物理制备团簇的方法，在得到团簇后，都可以方便地进行质谱的测量，以得到团簇的幻数和稳定性特征。常用的质谱有飞行时间质谱、磁分析器、四级质谱仪等。

##### 2. 库仑爆炸 [24]

加速到几兆电子伏特的团簇离子，通过厚度为10 nm的C膜时外层电子会被剥光，这样在飞出C膜后就会发生库仑爆炸，破裂成几个碎片。记录碎片到达探测器的时间和位置，可以分析出原来团簇的结构情况。由于大团簇的重构分析不确定因素过多，因此这种方法只适用于 $n \leq 10$ 的团簇和结构检测。这也是实验确定自由小团簇离子结构的唯一方法。

### 3. 显微镜技术

光学显微镜的分辨率正比于使用的光波波长，一般光源的波长为400—700 nm，分辨率不会高于 $0.2\mu\text{m}$ ，而人眼的分辨率是0.2 mm，所以一般显微镜设计的最大放大倍数为1000倍。光学显微镜打开了人们认识生物世界的窗口，但对于尺寸在纳米量级的团簇，其分辨率还远远不够。在团簇研究中，常常使用的是电子显微镜(Electron Microscopy, EM)、场离子显微镜(Field Ion Microscopy, FIM)和扫描探针显微镜(Scanning Probe Microscopy, SPM)等。

#### (二)、间接检测法

##### 1. 衍射和散射

X射线、电子、中子等的衍射和散射技术，主要用于晶体的点阵结构、长程有序和短有序的研究。对于团簇研究，电子衍射可以给出团簇尺寸较大时的团簇结构，而中子和X射线小角度散射，则可以提供团簇的尺寸和尺寸的分布以及均一尺寸团簇内部结构的信息。

##### 2. 谱学方法

各种谱学方法都被尝试着用于团簇体系，例如电子共振(ESR)、扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)、激光和红外光谱、穆斯堡尔谱(Mössbauer)、正电子湮没谱(PAS)等。电子自旋共振适用于顺磁物质的探测，可以间接的确定小团簇的结构。应用扩展X射线吸收精细结构分析技术，可以获得团簇中某一中心原子的最邻近配位原子状况(如配位原子的种类、数量和位置等)，研究原子的近域结构，从而推断团簇的结构。红外光谱可以得到团簇的振动信息，从而可以推断团簇的对称性、原子间的键合情况等信息。穆斯堡尔谱则可以对含有Fe原子的团簇进行探测，对团簇结构得到较好的推测性结果。正电子湮没谱学是研究微观结构、电荷密度分布、电子动量密度分布极为灵敏的工具，适用于团簇中缺陷的观测。除

此之外，光电子能谱方法也是较为常用的方法。

### 1.2.2 理论研究方法

从理论上研究团簇的结构和性质，目前主要是通过采用不同的方法在计算机上模拟来进行的，所使用的方法主要有量子力学（量子化学）方法、分子力学、分子动力学和Monte Carlo方法。其中量子力学方法侧重描述体系的电子结构变化；分子力学方法可以描述基态原子结构的变化；分子动力学描述各种温度的平均结构，结构的物理变化过程；Monte Carlo方法通过Boltzmann分布因子的引入描述各种温度的平均结构。下面将分别对分子力学、分子动力学和Monte Carlo方法的基本原理进行简要叙述。密度泛函理论将放在第二章着重介绍，量子力学（量子化学）方法的发展历程也放在第二章介绍。

#### 一、分子力学方法

分子力学方法是一种用经典力学方法描述分子的结构与几何变化的方法。目前所说的分子力学方法多指20世纪60年代发展起来的用经典力学计算分子结构性质的方法 [25]。分子力学方法依赖于分子力场。另外，由于该方法没有描述体系的动能，严格说其结构应当是以绝对零度为条件的，此时分子力场起到决定性作用。分子力学方法，忽略了电子的运动，只计算与原子核位置相关的体系能量。分子力学可以计算含有大量原子的体系。在一些情况下，分子力学可以提供与高水平量子力学计算同样精确的答案，而只用相当少的一部分机时。然而，分子力学不能提供体系的电子结构等性质。

#### 二、分子动力学方法

分子动力学模拟 [26,27]，一般是根据原子间的相互作用势，用经典力学处理体系中每个粒子随时间变化的运动途径，是一种用来计算一个经典多体的平衡和

传递性质的方法。”经典”的意思是组成粒子的核心运动遵从经典力学定律。这对许多体系是一个好的近似。只有在一些特殊的情况，例如处理到一些较轻的原子或分子的平动或转动时，才需要考虑量子效应。近年来很多人用MD研究固体材料在不同温度条件下的材料组成与性质变化。也有人用量子力学的分子动力学与分子束实验结合，研究实验难以判断的反应途径。在许多方面，分子动力学模拟都与真实的实验极为相似。当作一个真实的实验时，按以下步骤进行：准备一些我们想要研究的材料的试样。将这一试样与测量仪器连结起来，在一定的时间间隔内，测量一下感兴趣的性质。如果测定服从统计噪音(大多数实验测定都是这样)，那么测定的次数越多，结果就越准确。在分子动力学模拟中，遵从同样的方法。首先，我们准备试样：选择一个N粒子组成的模拟体系，解这样一个模拟体系的牛顿运动方程直到体系的性质不再随时间改变(达到平衡)。平衡以后，就进行实际的测定。

### 三、Monte Carlo方法

Monte Carlo模拟的名字最早是由Metropolis和Ulam所杜撰的 [28], 因为这种方法大量采用计算机产生的随机数。以概率论为基础的Monte Carlo模拟，与MD方法不同，它不需要势能函数，它采用简单取样或权重取样，去构造一个Markov链。经过长期演算后，粒子状态逼近Boltzmann分布，然后通过统计平均，获得各种平均值。MC只提供体系的始态和终态的状况。正由于不关心中间过程，MC模拟可以处理相当大的体系，可达几千个原子。常处理溶液体系、晶体生长、材料配比、生物大分子等体系，成为研究动态过程的有力工具。Monte Carlo方法通过Boltzmann分布因子的引入描述各种温度的平均结构。就获取某种状态的统计平均结构这一点而言，Monte Carlo方法往往比分子动力学方法更有效。

## 参考文献

- [1] 王广厚, 团簇物理学, 2003, 上海科技出版社
- [2] G. D. Stein, 1979, *Phys. Teach.* **17**, 503
- [3] L. E. Brus, 1990, *Ann. Rev. Phys Chem.* **41**, 477
- [4] 黄昆, 韩汝琦, 1983, 固体物理学. 北京: 高等教育出版社
- [5] I M L Billas, J A Becher, A Chatelain, de Heer A, 1993, *Phys. Rev. Lett.* **71** 4067
- [6] I M L Billas, A Chatelain, de Heer A, 1994 *Science* **265** 1682
- [7] E K Parks, B J Winter, T D Klots, S J Riley , 1991, *J. Chem. Phys.* **94** 1882  
M Pellarin, *et al.* 1994 *Chem. Phys. Lett.* **217** 349
- [8] S N Khanna, S Linderoth, 1991, *Phys. Rev. Lett.* **97(4)** 742
- [9] A Vega, J Dorantes-Davilal, L C Balbas, G M Paster, 1993, *Phys. Rev.* **B47** 4742
- [10] Moriya T. In: Cardona M, Fuldie P, Queissor H J, ed. 1985, *Solid State Sciences V. 56.*  
Berlin:Springer-Verlage
- [11] K D Cross, D Riegel, R Zeller, 1989, *Phys. Rev. Lett.* **63** 1176  
K D Cross, D Riegel, R Zeller, 1990, *Phys. Rev. Lett.* **65** 3044
- [12] D Riegel, L Büermann, K D Gross, M Luszik-Bhadra, S N Mishra , 1989, *Phys. Rev. Lett.* **62**  
316
- [13] B I Dunlap, 1990, *Phys. Rev.*, **A41** 5691
- [14] Z Li, B Gu, 1993, *Phys. Rev.*, **B47** 13611
- [15] W Krätschmer, L D Lamb, K Fostiropoulos, D R Huffman, 1990, *Nature* **347** 56
- [16] S. Iijima, 1991, *Nature* **354**, 56
- [17] S. Iijima and T. Ichihashi, 1991, *Nature* **363**, 603

- 
- [18] M. Endo, K. Takeuchi et al., 1995, *Carbon* **33**, 873
- [19] C. G. Granqvist and R. A. Buhrman, 1976, *J. Appl. Phys.* **47**(5), 2200
- [20] E. A. Rohlfing, D. M. Cox and A. Kaldor, 1984, *J. Phys. Chem.* **88**, 4497
- [21] F. M. Devienne, R. Combarien and M. Teisseire, 1981, *Surf. Sci.* **106**, 204
- [22] R. L. Seliger, J. W. Ward et al., 1979, *Appl. Phys. Lett.* **34**, 310
- [23] R. M. Wilenich, D. C. Russell et al., 1967, *J. Chem. Phys.* **47**, 533
- [24] Z. Vager, E. P. Kanter et al., 1986, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2793
- [25] S. Lifson and A. Warshel, 1968, *J. Chem. Phys.* **49**, 5116
- [26] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, 1996, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865
- [27] B. Hammer, L. B. Hansen and J. K. Norskov, 1999, *Phys. Rev. B*, **59**, 7413
- [28] N. Metropolis, Los Alamos, 1997, *Science*, **12**: 125-130

---

## 第二章 密度泛函理论

密度泛函理论(Density Function Theory,简称DFT)是一种研究多电子体系电子结构的量子力学方法。密度泛函理论在物理和化学上都有广泛的应用,特别是用来研究分子和凝聚态的性质,是凝聚态物理和计算化学领域最常用的方法之一。

电子结构理论的经典方法,特别是Hartree-Fock方法和Post-Hartree-Fock方法,是基于复杂的多电子波函数的。密度泛函理论的主要目标就是用电子密度取代波函数做为研究的基本量。因为多电子波函数有 $3N$ 个变量( $N$ 为电子数,每个电子包含三个空间变量),而电子密度仅是三个变量的函数,无论在概念上还是实际上都更方便处理。

密度泛函理论的概念起源于Thomas-Fermi模型,在Hohenberg-Kohn定理提出之后有了坚实的理论依据。Hohenberg-Kohn第一定理指出体系的基态能量仅仅是电子密度的泛函。Hohenberg-Kohn第二定理证明了以基态密度为变量,将体系能量最小化之后就得到了基态能量。最初的HK理论只适用于没有磁场存在的基态,虽然现在已经被推广了。

密度泛函理论最普遍的应用是通过Kohn-Sham方程实现的。在Kohn-Sham DFT理论框架内,处在外势中的具有相互作用的多体问题被简化处理为一个没有相互作用的电子在有效势场中的运动问题。详细讨论在随后章节。

### 2.1 密度泛函理论的基本概念

这部分简单介绍几个密度泛函理论的有关概念。

#### 2.1.1 量子化学的发展历史

正如1998年,在授予Kohn和Pople诺贝尔化学奖的颁奖公告中所提到的:“量

子化学已经发展成为广大化学家所使用的工具，将化学带入一个新的时代，在这个新时代里化学试验和理论能够共同协力探讨分子体系的性质。化学不再是纯粹的实验科学了。”由于团簇计算所采用众多计算方法和分析方法，根植与量子化学发展过程中所产生的概念和方法，所以，简单提及一些量子化学的发展历史是十分有必要的。

量子化学的产生和发展，得益于量子力学的产生和发展。其作为一门新兴的学科，理论和方法都发展的很快。1928年，L. Pauling创立了价键理论(Valence Bond Theory, VBT)。1931年R. S. Mulliken创立分子轨道理论(Molecular Orbital Theory, MOT)。在分子轨道理论的基础上，福井谦一于1952年提出了前线轨道理论 (Frontier Orbital Theory, FOT)。

键价理论 [1]是在Heitler-London应用量子力学方法处理 $H_2$ 分子问题的基础上发展起来的现代化学键价理论。其核心思想是电子两两配对形成定域的化学键，每个分子体系可构成几种键价结构，电子可以在这几种构型间共振。该流派的代表人物是Pauling，他的《化学键本质》一书阐述了键价理论的基本思想。由于键价方法与传统化学键理论吻合，一开始就得到迅速发展，但由于计算上的困难曾一度停滞不前。

分子轨道理论 [2]假设分子轨道由原子轨道线形组合而成，允许电子离域在整个分子轨道中运动，而不是在特定的键上。这种离域轨道电子对占据分子轨道时服从能量最低原理、Pauling原理和Hund定则。离域轨道具有特征能量，数值与实验测定的电离势相当接近。分子轨道理论主要有Slater、Hund、Mulliken和Hückel等建立。特别是Hückel提出在MO方法中引入某些近似，即HMO方法，这使得计算简化很多。

计算机的出现，使得分子轨道理论因易于程序化而蓬勃发展起来。在HMO方

法上, Hoffman 等发展了改进的HMO方法, Pople发展了全略微分重叠的CNDO、间略微分重叠的INDO; Dewar发展了MINDO等等。这些都是半经验算法, 其特点是在计算中采用一些经验参数, 而这些参数需要从试验中获得。

另一方面, 期望不使用任何经验参数的方法也在不断发展。1928年, D. R. Hartree提出Hartree方程和自洽场(SCF)方法, 成为解决多电子体系量化问题的基础。1930年V. Fock采用Slater行列式的波函数形式, 把Hartree方程改进为Hartree-Fock (HF)方程。1951年, C. C. J. Roothaan引入基函数, 得到Hartree-Fock-Roothaan (HFR)方程, 使得HF方程的实际计算成为可能。Gaussian型函数的引入, 可以解决多中心积分问题, 大大减少了计算量, 使HFR方程更加容易求解。J. A. Pople在Gaussian基函数的基础上, 设计了著名的商业软件Gaussian(这是Pople的一个主要成就, 使得普通的研究者也可以掌握高深的计算方法。其版本从最初的Gaussian77发展到目前的Gaussian03)。为了考虑电子的相关作用, 在HF方程的基础上, 人们又进行了多种修正, 统称为后自洽场(Post-SCF)方法。其中有组态相互作用(Configuration Interaction, CI)方法(包括全组态相互作用(Full CI), 二次组态相互作用(QCI)等)、多体微扰论(Many Body Perturbation Theory, MBPT)方法(例如二阶、四阶Møller - Plesset微扰: MP2、MP4等), 耦合簇方法等(Coupled Cluster, CC)等。

传统的量子力学方法, 涉及体系中N个粒子的3N个自由度(包括自旋的话, 要考虑4N个自由度), 这极大的增加了计算的难度。而密度泛函理论仅考虑3个自由度, 这极大的减少了计算的难度, 增加了计算效率。自1970年以来, 密度泛函理论在固体物理学的计算中得到广泛的应用。在多数情况下, 与其他解决量子力学多体问题的方法相比, 采用局域密度近似的密度泛函理论给出了非常令人满意的结果, 同时固态计算相比实验的费用要少。密度泛函理论是目前多种领域中

电子结构计算的领先方法。尽管密度泛函理论取得了极大的成功，但是用它来恰当的描述分子间相互作用，特别是范德瓦尔斯力，或者计算半导体的能隙还是有一定困难的。

应当指出，量子力学和量子化学的发展，特别是各种理论和计算方法的发展，使得成功计算并预言一些化学、生物、纳米技术等特性成为可能。然而，由于计算条件的限制，目前在计算方面仍然存在一些困难。例如，一些计算方法的计算量会随着基函数的数量 $N$ 呈高次幂增长。一些常见的计算方法的计算量如下： $HF \sim N^4$ ,  $MP2 \sim N^5$ ,  $fullCI \sim e^N$ 。计算量的巨大，造成其应用收到局限。这样是目前急需解决的一个重要问题。

### 2.1.2 Thomas-Fermi模型

密度泛函理论的基本思想是将原子、分子和固体的基态物理性质利用粒子密度泛函来描述。这个思想源于H. Thomas和E. Fermi二人1927年的工作 [3,4]。假设空间中小立方体体积为 $\Delta v = l^3$ ,小立方体中含有的电子数为 $\Delta N$ 。决定 $0k$ 时电子行为的是独立的Fermi子，应用势箱中自由电子模型，得到电子的能量为：

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8ml^2}R^2 \quad (2.1)$$

其中， $n_x, n_y, n_z$ 为量子数。

则量子态数为

$$\phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left( \frac{4\pi}{3} R^3 \right) = \frac{\pi}{6} \left( \frac{8ml^2\varepsilon}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.2)$$

而在 $\varepsilon \sim \varepsilon + \delta\varepsilon$ 间的能级数为：

$$g(\varepsilon)\Delta\varepsilon = \phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \phi(\varepsilon) = \frac{\pi}{4} \left( \frac{8ml^2\varepsilon}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \delta\varepsilon + o[(\delta\varepsilon)^2] \quad (2.3)$$

其中 $g(\varepsilon)$ 为能量为 $\varepsilon$ 时的态密度。这样，体积元内所有电子的总能量为：

$$\Delta E = 2 \int \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} l^3 \int_0^{E_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} l^3 E_F^{5/2} \quad (2.4)$$

其中 $f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - E_F)/(k_B T)} + 1}$ 为Fermi-Dirac分布。

体积元内的电子数为：

$$\Delta N = 2 \int f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} l^3 E_F^{3/2} \quad (2.5)$$

则 $\Delta E$ 与 $\Delta N$ 的关系为：

$$\Delta E = \frac{3}{5} \Delta N E_F = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3}\right)^{5/3} \quad (2.6)$$

式中 $\frac{\Delta N}{l^3} = \frac{N}{V} = \rho$ 为电子密度。所以上式反映出电子动能与电子密度之间的关系

$$\Delta E = \frac{3}{5} \Delta N E_F = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} l^3 \rho^{5/3} \quad (2.7)$$

再对所有单位体积求和便得到总动能与电子密度之间的泛函关系：

$$T_{TF}[\rho] = C \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (2.8)$$

若考虑到原子核与电子、电子之间的相互作用，则总能量公式可表示为：

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = C \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.9)$$

这是Thomas-Fermi模型的能量泛函公式。Thomas-Fermi模型的意义在于首次将能量表示为电子密度作为变量的泛函，TFM虽然是一个很粗糙的模型，但是它的意

义确是非常重要的。

Thomas-Fermi模型是很重要的第一步，但是由于没有考虑Hartree-Fock理论指出的原子交换能，它的精度受到限制。1928年Dirac在该模型基础上增加了一个交换能泛函项。

然而，Thomas-Fermi-Dirac理论在大多数应用中表现得非常不精确。其中最大的误差来自动能的表示，然后是交换能中的误差，以及对电子关联作用的完全忽略。

### 2.1.3 Hohenberg-Kohn定理：多体理论

1964年Hohenberg和Kohn(HK)在巴黎研究均匀电子气Thomas-Fermi模型的理论基础时提出了两个定理 [5]。

定理一：处于外势 $V(r)$ 中的不计自旋的电子体系，其外势 $V(r)$ 由电子密度唯一决定（可相差一个常数）。

所谓外势，是指除了体系中电子之间的相互作用以外的势，例如体系中电子所感受到的原子核的势场等。这样，体系的Hamilton量就是：

$$H = T + V + U \quad (2.10)$$

其中， $T$ 表示电子的动能， $V$ 为外势，而 $U$ 表示电子相互作用势。一般而言，不同体系中，电子的动能项 $T$ 和电子之间的势能项 $U$ 是相同的，而其感受的外势 $V$ 一般不同。依据定理一，由电子密度可以确定体系的外势，也就是说确定了体系的Hamilton量、系统的波函数，也就是说可以由电子密度确定系统波函数所确定的所有性质，而没有损失任何信息。这样，就保证了使用体系的粒子密度来描述体系的状态的合法性。这也是密度泛函理论的由来。

定理二：对于给定的外势，体系基态能量等于能量泛函的最小值。

### 2.1.4 Kohn-Sham方程：有效单体理论

有了上述定理，需要解决的就是能量泛函的具体表述形式的问题。具体的说，需要解决三个问题：

- 1) ， 如何确定粒子数密度泛函 $\rho(\vec{r})$
- 2) ， 如何确定动能泛函 $T(\rho)$
- 3) ， 如何确定交换关联能泛函 $E_{xc}(\rho)$

其中问题（1）（2）由W. Kohn和L. J. Sham解决，并得到了Kohn-Sham方程 [6]；问题（3）一般采用LDA或LSDA方法解决，后来又发展了GGA方法。

Kohn-Sham引进了一个与相互作用多电子体系有相同电子密度的假想的非相互作用多电子体系。因为电子密度一般可以表示成轨道形式，这个假想的非相互作用多电子体系的动能算符期望值可以非常简单的写成各电子动能的和

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3r \varphi_i^*(r) \nabla^2 \varphi_i(r) \quad (2.11)$$

其中 $\varphi_i(r)$ 是密度函数对应的Kohn-Sham轨道。仿照Thomas-Fermi模型的处理方法，可以将U的主要部分写成Hartree项

$$U[n] \approx U_H[n] = \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (2.12)$$

至此，我们得到一个很自然的关于能量泛函中未知项(交换关联泛函)的定义：

$$E_{XC} = E_{tot} - T_s - V - U_H = (T - T_s) + (U - U_H) \quad (2.13)$$

将能量泛函对Kohn-Sham轨道进行变分可以得到著名的Kohn-Sham方程

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\right]\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (2.14)$$

其中 $v_{ext}(r)$ 、 $v_H(r)$ 和 $v_{xc}(r)$ 分别是外势、Hartree势和交换相关势。在Kohn-Sham方程中，有效势 $v_{eff} = v_{ext} + v_H + v_{xc}$ 由电子密度决定，而电子密度又由方程的本征函数Kohn-Sham轨道求得，所以我们需要自洽求解Kohn-Sham方程。这种自洽求解过程通常被称为自洽场(SCF)方法。当我们得到一个自洽收敛的电荷密度 $n_0$ 后，我们就可以得到系统的总能

$$E_0 = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n_0(r)n_0(r')}{|r-r'|} - \int d^3r v_{xc}(r)n_0(r) + E_{xc}[n_0] \quad (2.15)$$

其中 $\varepsilon_i$ 是Kohn-Sham方程的本征值。

需要指出的是，从我们得到Kohn-Sham方程的过程可以看出，Kohn-Sham本征值和轨道都只是一个辅助量，本身没有直接的物理意义。唯一的例外是最高占据轨道的本征值。如果我们用 $\varepsilon_N(M)$ 表示N电子体系的第M个本征值，那么我们可以严格证明 $\varepsilon_N(N) = -I$ 和 $\varepsilon_N(N+1) = -A$ ，其中I和A分别是N电子体系的电离能和电子亲和能。另一方面，从实用角度来说，Kohn-Sham本征值和轨道已经是体系真实单粒子能级和波函数的很好的近似 [7]。对某些合适的交换相关近似(如杂化密度泛函)，基于本征值的带结构能隙可以和实验符合的很好 [8]。

密度泛函理论是一种完全基于量子力学的从头算(ab-initio)理论。经过几十年的发展，密度泛函理论体系本身及其数值计算方法都有了很大的发展，这使得密度泛函理论被广泛的应用在化学 [9]，物理、材料和生物等学科中。Kohn也因为他对密度泛函理论的贡献获得了1998年的诺贝尔化学奖 [10]。

## 2.2 交换能量泛函

前面可以看到，在构造能量泛函时，所有未知量都被归并到交换相关项 $E_{xc}$ 中。通常，交换相关能量可以分解为 $E_x$ 和 $E_c$ 两项。其中， $E_x$ 是由于Pauli原理引起的交换能量而 $E_c$ 是由于关联引起的。为了更好的看清楚关联的物理实质，我们将库仑相互作用写成

$$U = \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(r)n(r') - n(r)\delta(r-r')}{|r-r'|} \quad (2.16)$$

那么，它的期望值将包含 $\langle \Psi | n(r)n(r') | \Psi \rangle$ 项。在Hartree项中，这个积的期望值被期望值的积所取代，这就忽略了量子算符之间的关联。如果我们将 $n$ 写成 $n\delta n_f$ ，那么 $U$ 的期望值和Hartree项之间的差别就完全由 $\delta n_f$ 对应的涨落和上式中 $\delta$ 项对应的自相互作用修正所确定。注意到上面这种替代在把多体波函数近似为单粒子轨道的乘积时是等价的。我们也可以从另外一个角度来理解关联效应，即关联能量是多体体系基态能量和从Slater行列式出发得到的基态能量之差。通常交换相关项比能量泛函中其它已知项小很多，所以可以期望通过对交换关联项做一些简单的近似得到关于能量泛函的一些有用结果。

### 2.2.1 GGA和LDA

交换相关能量泛函的一个最简单近似是局域密度近似(Local Density Approximate, LDA), 即用具有相同密度的均匀电子气的交换相关泛函作为对应的非均匀系统的近似值。在局域自旋密度近似(LSDA)下，交换相关能量可以写成

$$E_{xc}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}(n^\uparrow(r), n^\downarrow(r)) \quad (2.17)$$

其中 $n^\uparrow(r)$ 和 $n^\downarrow(r)$ 分别是自旋向上和自旋向下的电子密度。出人意料的是，这样一个简单的近似往往能给出很好的结果。这直接导致了后来密度泛函理论的广泛应用。

尽管L(S)DA获得了巨大的成功，但是也有许多不足之处，如系统地高估结合能。在L(S)DA基础上的改进有广义梯度近似(GGA)。在GGA近似下，交换关联能是电子极化密度及其梯度的泛函。构造GGA交换相关泛函的方法分为两个流派。一个是以Becke为首的一派，认为“一切都是合法的”，人们可以以任何原因选择任何可能的泛函形式，而这种形式的好坏由实际计算来决定。通常，这样的泛函的参数由拟合大量的计算数据得到。而另外一个流派是以Perdew为首的一派，他们认为发展交换相关泛函必须以一定的物理规律为基础。这些规律包括标度关系、渐进行为等。基于这种理念构造的一个著名的GGA泛函是PBE泛函 [11]，也是现在用的最广泛的GGA泛函之一。不同的LDA方案之间大同小异，但不同的GGA泛函方案可能给出完全不同的结果。Filippi等人 [12] 通过考察一个简谐外势中两个相互作用的电子对早期的一些LDA和GGA泛函作了一个详细的比较。

### 2.2.2 轨道泛函与非局域泛函

尽管基于LDA和GGA近似的密度泛函理论计算成了当今最流行的电子结构计算方案，但是人们寻求更好的交换相关近似的步伐并没有停止。这其中一种尝试便是在交换相关能量泛函中包括精确交换。通常，从包含有相关作用的轨道，如KS轨道，计算得来的HF交换作用被称为精确的交换。这种包含精确交换的方法被称为杂化密度泛函理论。

Becke首先构造出这样的杂化密度泛函 [13]，他通过引入一个电子耦合强度参

数，把交换相关能写成

$$E_{xc} = \int_0^1 d\lambda U_{xc}^\lambda \quad (2.18)$$

当 $\lambda=0$ 时，系统变成了无相互作用电子气，交换相关能变成无相互作用电子气的精确交换。而对 $\lambda=1$ 极限，LSDA近似下的交换相关也是很好的估计。于是Becke提出一个简单的包括精确交换相关能形式

$$E_{xc} = \frac{1}{2}(E_x + U_{xc}^{LSDA}) \quad (2.19)$$

Becke的交换相关能形式 [13, 14]并没有得到广泛的运用，但是他的这种杂化思想被用于构造著名的B3LYP泛函。B3LYP泛函虽然没有在文献中发表，但是因为包含在著名的量子化学软件Gaussian中而在分子体系中得到广泛的应用。

杂化密度泛函很少应用到固体物理中，这主要是因为固体计算物理中流行的平面波方法实现精确交换的效率太低。然而，最近Chawla等人 [15]的一项工作也许可以改变这一局面。在这项工作中他们给出了线性标度的平面波精确交换算法和平面波超软赝势框架下的交换势计算方法。

另外一种发展迅速的交换相关泛函形式是meta-GGA, 它比GGA包含更多的半局域信息。这些信息可以是密度的更高阶梯度、KS轨道梯度或者其它一些系统特征变量。比如PKZB泛函 [16]就在PBE泛函的基础上包括了占据轨道的动能密度

$$\tau(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i |\nabla\varphi_i(r)|^2 \quad (2.20)$$

的信息。而最近的TPSS泛函 [17]在PKZB泛函的基础上，首次提出了完全不依赖经验参数拟合的meta-GGA泛函。

因为以上几种泛函形式都与轨道有关，我们无法直接计算泛函微分 $v_{xc} =$

$\delta E_{xc}/\delta n$ , 这就需要一种非直接的方法来求得能量泛函的最小值, 进而得到 $v_{xc}$ 。事实上, KS方程本身就是为了解决非相互作用体系动能泛函 $T_s[\varphi_i[n]]$ 而提出的一种非直接方法。对现在讨论的交换相关轨道泛函, 我们有最优势方法 [18, 19]。一般说来, 它需要求解一个积分方程。而在应用meta-GGA的时候, 人们往往采用所谓后GGA方法, 即先用通常的GGA计算得到KS轨道, 然后再进行meta-GGA的修正。这种方法的缺点是在几何优化或者动力学模拟中计算力不是很方便。

前面几种轨道泛函是隐式的非局域泛函, 还有一种显式的非局域泛函, 它通过包括其它点的密度信息来改进计算结果。一种最简单的方案是平均密度近似

$$E_{xc}^{LSDA}[n] = \int d^3r \epsilon_{xc}(\eta(r)) \quad (2.21)$$

其中 $\eta(r)$ 是该点的平均密度。在LDA中 $\eta(r) = n(r)$ , 而GGA也只包括半局域的密度信息。与平均密度近似对应的实用非局域泛函有常用的加权密度近似。

### 2.2.3 自由能修正

自相互作用修正(SIC)被用来消除不真实的电子与自身的相互作用。它也是一种轨道泛函, 但是它可以施加在任何其它泛函上, 以保证对单个电子有 $E_c[n] = 0$ 和 $E_x[n] = -E_H[n]$ 。自相互作用思想最早由Stoll等人 [20]提出。现在, 已经有好几种基于现代密度泛函理论的消除自相互作用方案, 一个典型的代表是Perdew等人 [21]提出的泛函形式

$$E_{xc}^{SIC}[n^\uparrow, n^\downarrow] = E_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow] - \sum_i^{N\uparrow} (E_H[n_i^\uparrow] + E_{xc}[n_i^\uparrow, 0]) - \sum_j^{N\downarrow} (E_H[n_j^\downarrow] + E_{xc}[0, n_j^\downarrow]) \quad (2.22)$$

其中Exc是需要修正的交换相关泛函, EH是Hartree能。通过自相互作用修正可以显著改善计算的结果 [22, 23, 24], 尤其是对一些局域电子态, 如过渡金属氧化物

的d轨道。

施加自相互作用修正后，我们得不到通常的KS方程形式，所以需要发展特殊的算法来解自相互作用修正问题，一些算法已经被发展并应用到固态物理中 [22,23], 而对有限体系则可以通过最优势方法来求解。

## 2.3 常用计算软件包简介

目前常用的计算软件有很多种，有商业软件，也有部分自己写的小程序。不同的计算软件，所处理的体系不尽相同。目前常用的计算软件有Materials Studio软件包，Gaussian软件，VASP软件等。下面做一些简单介绍。

### 2.3.1 MS软件包

Materials Studio提供一个计算模拟和建模的平台，可以帮助解决化学、材料工业中的一些重要问题。支持Windows，Unix以及Linux等多种操作平台，有Discover，Amorphous，Equilibria，DMol3，CASTEP等多种操作模块。本文主要用到Dmol软件，对其他模块不做过多介绍。

Dmol3是独特的密度泛函量子力学程序，是唯一可以模拟气相、溶液、表面及固体等过程及性质的商业化量子力学程序，可以用于研究均相催化、多相催化、半导体、分子反应等，也可以预测诸如溶解度、蒸汽压、配分函数、溶解热、混合热等性质。Dmol3采用数值局域原子基，由于使用数值局域原子基和对Hartree势的多级展开方法，Dmol3可以以比较高的效率提供比较可靠的计算结果。Dmol3以前的版本主要是用来模拟分子体系，而当前的版本加入了周期性边界条件的处理，也可以用来计算固体，例如可以计算能带结构、态密度等。它基于内坐标的算法强健高效，支持并行计算。

### 2.3.2 Gaussian软件包简介

**Gaussian**是一个功能强大的量子化学综合软件包。其可执行程序可在不同型号的大型计算机，超级计算机，工作站和个人计算机上运行，并相应有不同的版本。

高斯的功能主要有：分子能量和结构、过渡态能量和结构、键和反应能量、分子轨道、多重矩、原子电荷和电势、振动频率、红外和拉曼光谱、核磁性质、极化率和超极化率、热力学性质和反应路径等。计算可以对体系的基态或激发态执行。可以预测周期体系的能量，结构和分子轨道。因此，**Gaussian**可以作为功能强大的工具，用于研究许多化学领域的课题，例如取代基的影响，化学反应机理，势能曲面和激发能等等。

**Gaussian03**是**Gaussian**系列电子结构程序的最新版本。它在化学、化工、生物化学、物理化学等化学相关领域方面的功能都进行了增强。

## 参考文献

- [1] D. L. Cooper, 2002, *Valence Bond Theory*. Amsterdam: Elsevier,
- [2] A. R. Leach, 2001, *Molecular Modelling: Principles and Application (2nd ed. )*, London: Longman,
- [3] L. H. Thomas, 1927, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23** 542
- [4] E. Fermi, 1927, *Rend. Accad. Lincei*, **6** 602
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, 1964, *Phys. Rev.* **136**, B864
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, 1965, *Phys. Rev.* **140**, A1133
- [7] J. R. Chelikowsky *et al.*, 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1240
- [8] J. Muskat, A. Wander and N. M. Harrison, 2001, *Chem. Phys. Lett.* **342**, 397
- [9] W. Kohn, A. D. Becke and R. G. Parr, 1996, *J. Phys. Chem* **100**, 12947
- [10] W. Kohn, 1999, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253
- [11] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, 1996, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865
- [12] C. Filippi, C. J. Umrigar and M. Taut, 1994, *J. Chem. Phys.* **100**, 1290
- [13] A. D. Becke, 1993, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372
- [14] A. D. Becke, 1993, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648
- [15] S. Chawla and G. A. Voth, 1998, *J. Chem. Phys.* **108**, 4697
- [16] J. P. Perdew *et al.*, 1999, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544
- [17] J. Tao *et al.*, 2003, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401
- [18] J. D. Talman and W. F. Shadwick, 1976, *Phys. Rev. A* **14**, 36
- [19] R. Neumann, R. H. Nobes and N. C. Handy, 1996, *Mol. Phys.* **87**, 1

- 
- [20] H. Stoll, C. M. E. Pavlidon and H. Preuss, 1978, *Theor. Chim. Acta* **49**, 143
- [21] J. P. Perdew and A. Zunger, 1981, *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [22] P. Svane and O. Gunnarsson, 1990, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1148
- [23] P. Strange *et al.*, 1999, *Nature* **399**, 756
- [24] L. Petit *et al.*, 2003, *Science* **301**, 498

---

## 第三章 $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇的最低能量结构及其电子性质的研究

利用第一性原理在广义梯度近似下,研究了 $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇的结构和电子性质。结果表明: $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇具有较大的能隙(HOMO-LUMO Gap);这些团簇的最低能量结构包含有 $\text{Ge}_9$ 或 $\text{Ge}_{10}$ 结构单元;B原子嵌套在 $\text{Ge}_n$ 团簇中和B原子替代 $\text{Ge}_{n+1}$ 团簇的Ge原子是构成 $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇的两种主要生长模式; $n = 17$ 是团簇的幻数。

### 3.1 引言

自1980年代以来,半导体团簇以其重要的基础研究意义和潜在的应用价值引起人们的广泛关注。人们在理论和实验方面做了大量工作,也取得了一系列研究成果[1,2,3,4,5,6,7]。王金兰等人[8]采用DMOL3软件包利用密度泛函理论(DFT)在广义梯度近似(GGA)下研究了 $\text{Ge}_n$  ( $n = 2 \sim 25$ )团簇的几何结构和电子性质;文献[9,10]研究了中等尺寸的锗团簇的最低能量结构;Wang和Han等人[11]采用UB3LYP/LanL2DZ基组讨论了 $\text{CuGe}_n$ 团簇的性质并与纯的 $\text{Ge}_n$ 团簇进行了比较。Gopakumar等人[12]研究了中性及带电的 $\text{Ge}_n\text{Li}^m$  ( $m$ 表示所带的电荷数目)团簇的电子结构和稳定性;Wu[13]人仔细研究了过渡金属掺杂Si团簇对于电子结构和化学键的影响。Nigam[14,15]等人研究 $\text{Si}_n$ ,  $\text{Si}_n^-$ ,  $\text{PSi}_{n-1}$ 团簇和 $\text{Si}_n$ ,  $\text{Si}_n^+$ ,  $\text{AlSi}_{n-1}$ 团簇的结构和电子属性,发现 $\text{PSi}_{n-1}$ 团簇的几何结构和负电性团簇 $\text{Si}_n^-$ 的几何结构相似,而和纯的 $\text{Si}_n$ 团簇不同;对于 $\text{AlSi}_{n-1}$ 团簇而言,掺杂原子Al倾向于替代那些在 $\text{Si}_n$ 团簇中具有较高配位数的Si原子而形成 $\text{AlSi}_{n-1}$ 团簇的基态结构。Kumar等人[5]研究了过渡金属掺杂的Ge团簇的结构和电子性质,发现具有较大的最高已占据轨道-最低未占据轨道能隙(high occupied molecular orbital-lowest unoccupied molecular orbital gap, HOMO-LUMO Gap)(在2eV左右),这为获得

新型团簇组装的材料提供了可能性。

虽然人们对于锗团簇 $\text{Ge}_n$ 及其掺杂团簇 $\text{MGe}_n$  ( $\text{M}$ 表示掺杂元素)进行了大量卓有成效的研究,但大都局限于纯的锗团簇和过渡金属(TM)掺杂团簇,尚未发现有 $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇的相关研究报道。考虑到Ge元素和Si元素的相似性,以及掺杂对半导体的影响,我们做了关于 $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇的研究工作。相关论文发表在物理学报2007年第八期上。下面是这个工作的主要内容和相关讨论。

在这个工作中,我们研究 $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇的几何结构和电子性质,发现团簇的最低能量结构具有和已知文献不同的结构特性,这对于进一步了解团簇的结构随团簇尺寸的增加不断变化的规律有所帮助;该团簇具有较大的能隙,而锗半导体的带隙要小的多,这对于获得良好光电性能的材料具有重要的意义。

## 3.2 计算方法

密度泛函理论对 $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇的结构以及电子性质的计算由DMOL3 [16]软件执行。在广义梯度近似(GGA) [17],并考虑修正的RPBE [18]交换-关联势的情况下,采用密度泛函半经验有效核赝势(DFT-Semi-Core Pseudopots)以及添加一个p轨道极化函数的双数字型(DNP)基组对所考察体系进行了计算。优化过程中,能量的收敛标准为 $2.0 \times 10^{-5} \text{a.u.}$ 。

团簇初始构型的选取是一项基础的并富有挑战性的工作。初始构型的选取,对于能否在优化过程中找到多维势能面的全域极小点具有十分重要的意义。然而,随着团簇尺寸的增加,可能的构型数目急剧增加,这给快速、合理、有效的选择构型增加了极大的困难。本文首先优化了 $\text{Ge}_n$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇的结构,然后再在优化好的 $\text{Ge}_n$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇结构的基础上寻找 $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇合适的初始构型进行进一步优化。其方法是,用B原子替代一个Ge原子而得

表 3.1  $\text{Ge}_n$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇及 $\text{B}_n$  ( $n = 2 \sim 5$ )团簇的平均结合能

团簇	$E_b^a$	$E_b^b$ [19]	$E_b^c$ [8]	团簇	$E_b^d$	$E_b^e$ [20]
$\text{Ge}_{12}$	3.17	3.21	3.26	$\text{B}_2$	1.67	1.54 [21]
$\text{Ge}_{13}$	3.13	3.12	3.29	$\text{B}_3$	3.19	3.15
$\text{Ge}_{14}$	3.20	3.14	3.34	$\text{B}_4$	3.79	3.79
$\text{Ge}_{15}$	3.22	3.15	3.34	$\text{B}_5$	4.12	4.23
$\text{Ge}_{16}$	3.20	3.17	3.35			
$\text{Ge}_{17}$	3.15	3.15	3.31			
$\text{Ge}_{18}$	3.24	3.15	3.34			
$\text{Ge}_{19}$	3.22	3.15	3.31			

到 $\text{Ge}_{n-1}\text{B}$ ，或者在 $\text{Ge}_n$ 团簇结构上采用边戴帽(edge-caped)，面戴帽(face-caped)，嵌套(concaved)等方法添加一个B原子而得到 $\text{Ge}_n\text{B}$ ，抑或是在 $\text{Ge}_{n-1}\text{B}$ 团簇结构上采用上述戴帽的方法添加一个Ge原子而得到 $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇。

表1给出了采用与 $\text{Ge}_n\text{B}$ 同样的方法所得到的 $\text{Ge}_n$ 团簇以及 $\text{B}_n$ 团簇的平均结合能，并与相关的试验和理论数据进行了比较。在表1中， $E_b^a$ 是本文所得到的平均结合能， $E_b^b$ 为文献[19]所给出的实验所得到的平均结合能，而 $E_b^c$ 为文献[8]中有王金兰等人采用与本文不同的方法所得到的平均结合能。而 $E_b^d$ 是本文所得到的平均结合能， $E_b^e$ 是文献[20]所得到的 $\text{B}_n$  ( $n = 3, 4, 5$ )团簇的平均结合能，而实验所得到的 $\text{B}_2$ 二聚体的平均结合能由文献[21]给出。从中可以看出，本文所得到的数据，和王金兰等人的数据相比，本文的更接近实验数据。可以认为，本文所得到的 $\text{Ge}_n$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇的结构是可靠的，由此而得到的 $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇的初始构型是可行的，对 $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇所采用的计算方法是可信的，由此所得到的 $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇的结论也是可靠的。

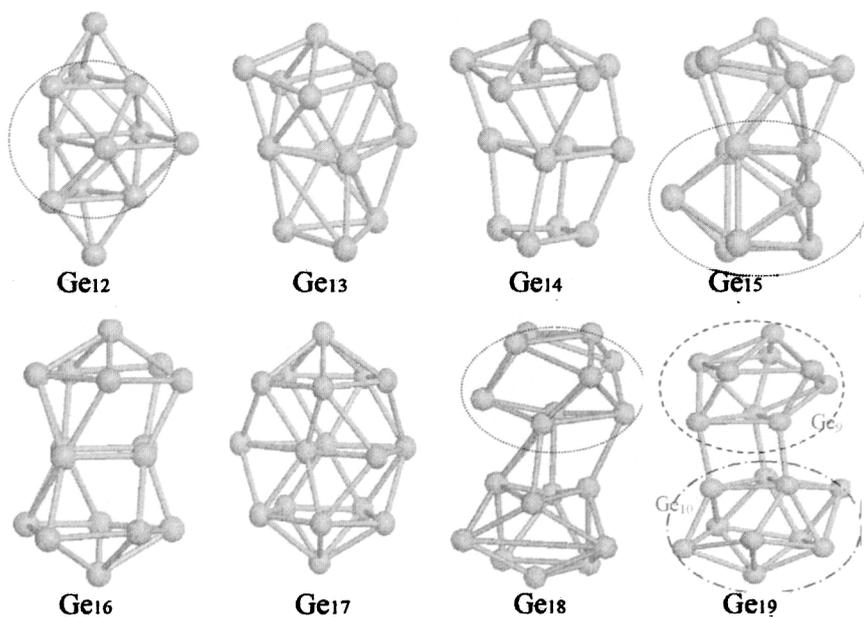
### 3.3 团簇的最低能量结构

图3.1、图3.2分别给出了 $\text{Ge}_n$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇及 $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇的最低能量几何结构，其中深色球代表Ge原子，而浅色球表示B原子。

### 3.3.1 $\text{Ge}_n(n = 12 \sim 19)$ 团簇的最低能量结构

$\text{Ge}_{12}$ 的最低能量几何结构为层状结构, 根据每层所含原子个数可以描述为1-3-4-3-1结构, 其中1, 3, 4, 3, 1 分别代表各层所含的原子个数。这和文献 [9]的结果一致, 而不是通常所认为的二十面体形状。Bulusu等人 [9] 认为该结构含有三戴帽三棱柱 (tri-capped trigonal prism, 简记为TTP) 结构单元 (图3.1中虚线内所表示部分)。  $\text{Ge}_{13}$ 的最低能量结构仍为层状结构, 可以描述为1-5-4-3结构。这和文献 [8,9]所得到的1-4-4-4层状结构有所不同, 可以认为是戴帽的 $\text{Ge}_{12}$ 层状结构 (1-4-4-3)。  $\text{Ge}_{14}$ 团簇的最低能量结构, 可以描述为1-5-4-4层装结构结构, 这和文献 [8,9]所得到的结构相似。  $\text{Ge}_{15}$ 团簇的最低能量结构为1-5-3-3-3层状结构, 包含一个TTP结构单元 (图3.1中虚线内所表示部分)。这和文献 [9]的结果一致, 而不是文献 [8]所给出的1-5-3-5-1结构。  $\text{Ge}_{16}$ 团簇的最低能量结构为1-5-4-5-1的层状结构, 这和文献 [8]的结果一致。  $\text{Ge}_{17}$ 团簇的最低能量结构为1-5-5-5-1的层状结构, 这和文献 [8]所得到的结构一致。  $\text{Ge}_{18}$ 团簇的最低能量结构由两个结构不同的 $\text{Ge}_9$ 团簇结构单元组成: 结构为TTP的 $\text{Ge}_9$ 团簇 (图3.1中用虚线虚线所示部分) 和结构为戴帽的反四棱柱的 $\text{Ge}_9$ 团簇结构单元。  $\text{Ge}_{19}$ 团簇的最低能量结构有两个结构单元组成:  $\text{Ge}_9$ 和 $\text{Ge}_{10}$ 团簇结构单元 (在图3.1中分别用短划线和点划线标出)。  $\text{Ge}_9$ 单元为层状的1-5-3结构,  $\text{Ge}_{10}$ 单元为双戴帽的六面体结构。  $\text{Ge}_{19}$ 团簇的这种结构与文献 [8,9]均不同。

从 $\text{Ge}_n(n = 12 \sim 19)$ 团簇的最低能量结构可以看到, 这些团簇都包含有一些结构单元, 例如 $\text{Ge}_{12}$ ,  $\text{Ge}_{15}$ 和 $\text{Ge}_{18}$ 团簇包含有TTP结构单元,  $\text{Ge}_{13}$ 和 $\text{Ge}_{19}$ 团簇包含有四边双锥结构的 $\text{Ge}_{10}$ 结构单元, 而 $\text{Ge}_{14}$ ,  $\text{Ge}_{15}$ 和 $\text{Ge}_{16}$ 团簇包含有结构为1-5-4层状结构的 $\text{Ge}_{10}$ 结构单元。值得一提的是, Wang和Han等人在文献 [11]中提到, 对于纯

图 3.1  $\text{Ge}_n$  ( $n = 12 \sim 19$ ) 团簇的最低能量几何结构

锗团簇， $\text{Ge}_9$ ,  $\text{Ge}_{10}$  是幻数团簇。

### 3.3.2 $\text{Ge}_n\text{B}$ ( $n = 12 \sim 19$ ) 团簇的最低能量结构

$\text{Ge}_{12}\text{B}$  团簇的最低能量结构是由一个  $\text{Ge}_{12}$  团簇的亚稳态结构嵌套一个 B 原子而成，在  $\text{Ge}_{12}$  团簇最低能量结构基础上嵌套或者在  $\text{Ge}_{13}$  团簇的最低能量结构基础上替代一个 Ge 原子所得到的构型能量均比该结构能量高，为亚稳态结构。 $\text{Ge}_{13}\text{B}$  的最低能量结构是在  $\text{Ge}_{13}$  团簇的亚稳态结构上嵌套一个 B 原子而成，在  $\text{Ge}_{13}$  团簇最低能量结构上嵌套 B 原子或者替代一个  $\text{Ge}_{14}$  团簇的 Ge 原子而成的结构能量较高，为亚稳态结构。 $\text{Ge}_{14}\text{B}$  团簇的最低能量结构如图 3.2 所示。和  $\text{Ge}_{12}\text{B}$  及  $\text{Ge}_{13}\text{B}$  不同， $\text{Ge}_{14}\text{B}$  团簇的最低能量结构是 B 原子替代  $\text{Ge}_{15}$  团簇亚稳态结构的一个 Ge 原子而得到的。 $\text{Ge}_{14}\text{B}$  团簇的最低能量结构由相互重叠的  $\text{Ge}_9$  和  $\text{Ge}_8\text{B}$  团簇结构单元组成，图 3.2 中分别用短划线和点划线标出。 $\text{Ge}_9$  单元的结构为 1-5-3 层状结构， $\text{Ge}_8\text{B}$  单元

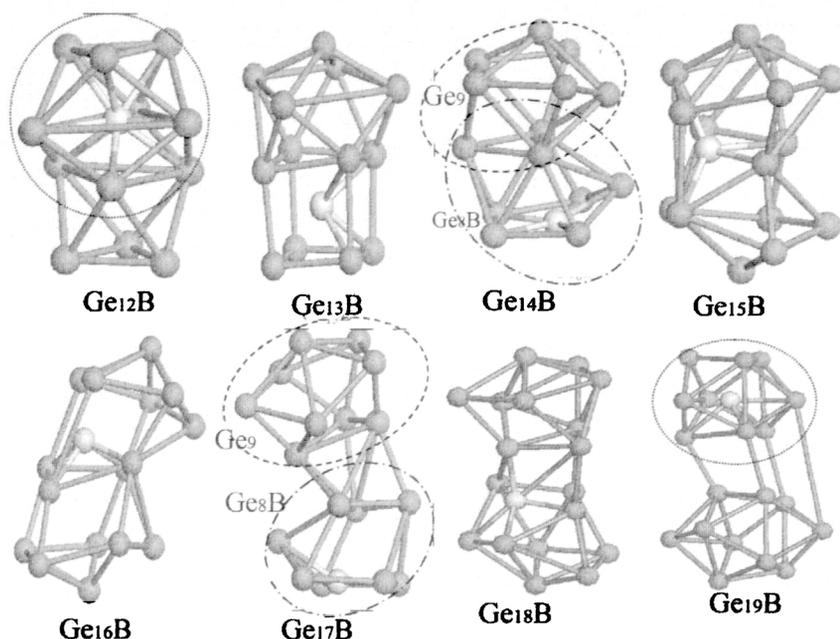


图 3.2  $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇的最低能量几何结构，其中深色球表示Ge原子，而浅色球表示B原子

为B原子替代 $\text{Ge}_9$ (1-5-3层状结构)团簇顶端的Ge原子而成。 $\text{Ge}_{15}\text{B}$ 团簇的最低能量结构见图，是由 $\text{Ge}_{15}$ 团簇的亚稳态嵌套一个B原子而得到。该结构和 $\text{Ge}_{16}$ 团簇的最低能量结构相似，但用一个B原子在 $\text{Ge}_{16}$ 团簇最低能量结构基础上替换个Ge原子而得到的结构能量较高，为亚稳态。和前面的团簇生长模式不同， $\text{Ge}_{16}\text{B}$ 团簇的最低能量结构是在 $\text{Ge}_{16}$ 团簇的最低能量结构基础上嵌套一个B原子而得到的。 $\text{Ge}_{17}\text{B}$ 团簇的最低能量结构和 $\text{Ge}_{14}\text{B}$ 团簇相似，也是有两部分组成，在图中分别用短划线和点划线标出。其结构单元和 $\text{Ge}_{14}\text{B}$ 团簇的组成结构单元相同，但两者没有重叠。 $\text{Ge}_{18}\text{B}$ 团簇的最低能量结构和 $\text{Ge}_{19}$ 团簇最低能量结构相似，是由B原子替代 $\text{Ge}_{19}$ 团簇的最低能量结构中配位数较高的Ge原子而成。 $\text{Ge}_{19}\text{B}$ 团簇的最低能量结构是在 $\text{Ge}_{19}$ 团簇结构的基础上嵌套一个B原子得到。该结构和 $\text{Ge}_{14}\text{B}$ 以及 $\text{Ge}_{17}\text{B}$ 团簇相似，有两部分组成，如图3.2所示，其中包含TTP结构单元。

从 $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇的最低能量结构可以看出,主要有两种生长模式:在 $\text{Ge}_n$ 团簇结构的基础上嵌套一个B原子而得到 $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇的最低能量结构(例如 $\text{Ge}_{12}\text{B}$ ,  $\text{Ge}_{13}\text{B}$ ,  $\text{Ge}_{15}\text{B}$ ,  $\text{Ge}_{16}\text{B}$ ,  $\text{Ge}_{19}\text{B}$ 等);替代一个 $\text{Ge}_{n+1}$ 团簇的Ge原子而得到 $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇的最低能量结构(例如 $\text{Ge}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Ge}_{17}\text{B}$ ,  $\text{Ge}_{18}\text{B}$ 等)。值得一提的是 $\text{Ge}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Ge}_{17}\text{B}$ 团簇,二者具有相同的结构单元,包含一个幻数团簇 $\text{Ge}_9$ 和由该幻数团簇演化而来的掺杂团簇 $\text{Ge}_8\text{B}$ 。这对于 $\text{Ge}_{14}\text{B}$ 及 $\text{Ge}_{17}\text{B}$ 团簇的稳定性具有极大影响。

### 3.4 能隙

图3.3给出了 $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇的最高占据-最低未占据轨道能隙(HOMO-LUMO Gap)(以下简称能隙或Gap),并与主团簇 $\text{Ge}_n$  ( $n = 12 \sim 19$ )做了对比。从中可以看出,  $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇的能隙奇偶振荡,在 $n=12, 15, 17$ 处有峰值。与主团簇相比,掺杂团簇的能隙明显降低,但仍然具有较大的值(在1.3eV左右)。因而可以做为某些特殊性能的半导体光电器件材料,在半导体器件,光电器件等方面具有潜在的应用价值。

### 3.5 稳定性

图3.4给出了随着团簇尺寸的增加,  $\text{Ge}_n$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇及 $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇的平均结合能的变化情况。团簇平均结合能计算方法如下:

$$E_b(\text{Ge}_n) = [n \times E(\text{Ge}) - E(\text{Ge}_n)]/n \quad (3.1)$$

$$E_b(\text{Ge}_n\text{B}) = [n \times E(\text{Ge}) + E(\text{B}) - E(\text{Ge}_n\text{B})]/(n+1) \quad (3.2)$$

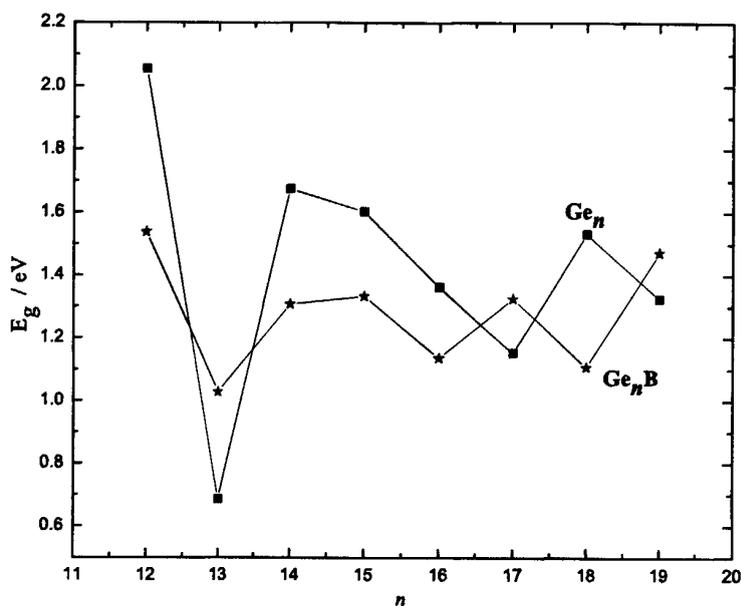


图 3.3  $\text{Ge}_n$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇和 $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ )团簇的能隙 $E_g$

从图3.4中可以看出，随着团簇尺寸的增加， $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ ) 团簇的平均结合能有所减小，从 $\text{Ge}_{16}\text{B}$ 开始，逐渐趋于平缓。这可能和 $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ ) 团簇特殊的结构有关。正如前文所说， $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ ) 团簇的最低能量结构分别包含有一些结构单元，这可能会对团簇的平均结合能产生一定的影响。其深层次原因有待进一步研究。在 $\text{Ge}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Ge}_{17}\text{B}$ 处，团簇的平均结合能具有峰值，与邻近团簇比较，稳定性较强。与主团簇 $\text{Ge}_n$  ( $n = 12 \sim 19$ ) 相比，掺杂团簇 $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ )的平均结合能明显比较大，说明掺杂后团簇的稳定性有所增强。

图3.5和图3.6分别给出了 $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ ) 团簇的二阶能量差分( $\Delta_2 E$ )和分裂能(dissociation energy)随团簇尺寸的增加而变化的情况。团簇的二阶能量差分

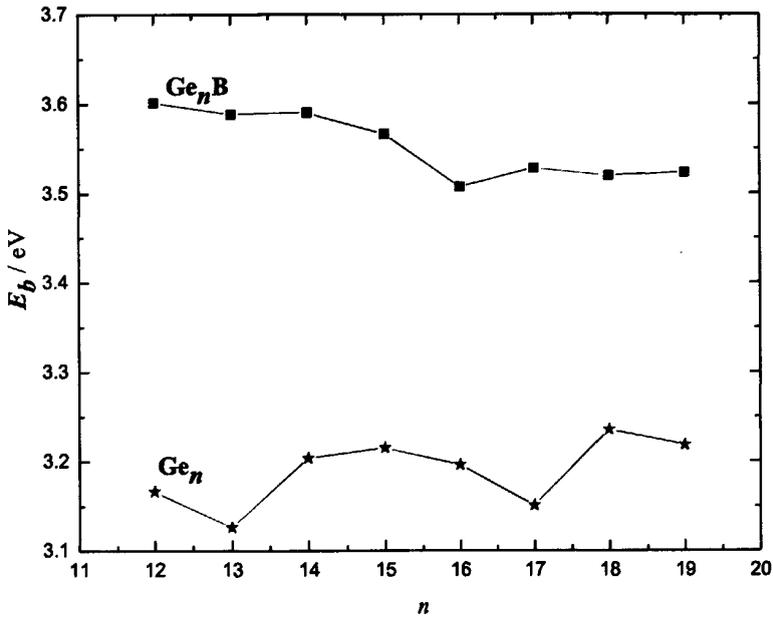


图 3.4  $\text{Ge}_n$  ( $n = 12 \sim 19$ ) 团簇和  $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ ) 团簇的平均结合能  $E_b$

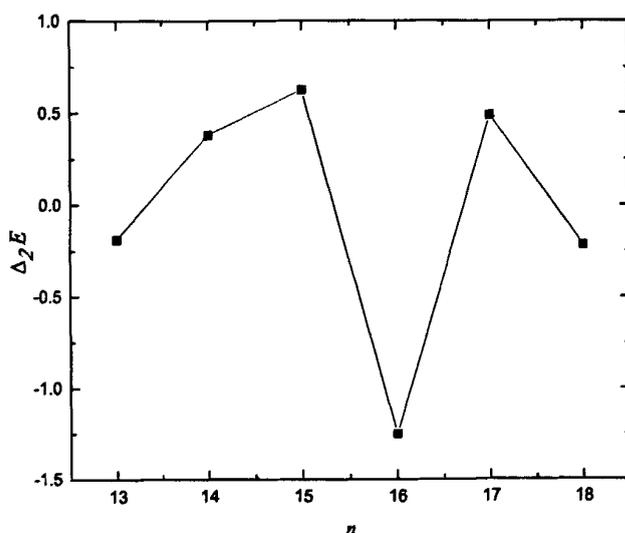
和分裂能是判断团簇稳定性重要的物理量，其定义如下：

$$\Delta_2 E(\text{Ge}_n\text{B}) = [E(\text{Ge}_{n+1}\text{B}) + E(\text{Ge}_{n-1}\text{B}) - 2E(\text{Ge}_n\text{B})] \quad (3.3)$$

$$E_d(\text{Ge}_n\text{B}) = [E(\text{Ge}_{n-1}\text{B}) + E(\text{Ge}) - E(\text{Ge}_n\text{B})] \quad (3.4)$$

从图3.5可以看出， $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ ) 团簇的二阶能量差分随着团簇尺寸的增加震荡变化，在  $n=15, 17$  处出现峰值，这表明与邻近团簇相比， $\text{Ge}_{15}\text{B}$  和  $\text{Ge}_{17}\text{B}$  团簇更加稳定。

对于一个自发进行的分裂过程，Ge原子的分裂能代表了使  $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ ) 团簇中 Ge-Ge 键断裂的难易程度，因而可以用来表示团簇的稳定性。从图3.6可以看出，随着团簇尺寸的增加，团簇的分裂能不断变化，表明使团簇中 Ge-Ge 键断

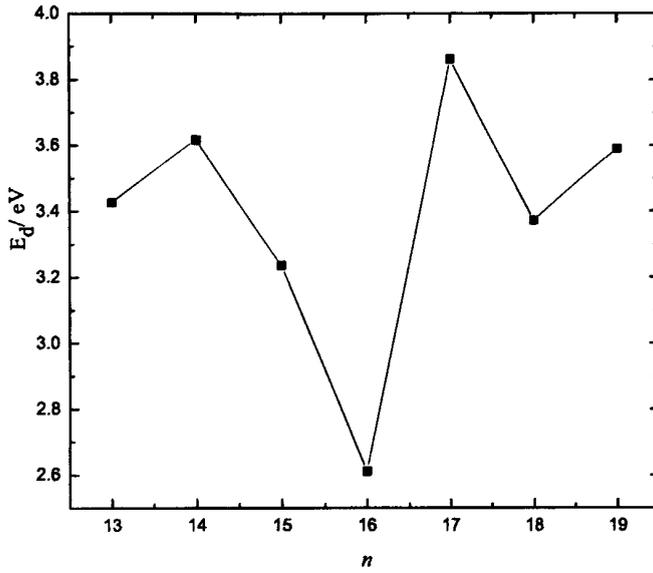
图 3.5  $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇的二阶能量差分 $\Delta_2 E$ 

裂从而分裂出一个Ge原子的难易程度不同。在 $n=14, 17$ 处具有极大值，表明与其他团簇相比， $\text{Ge}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Ge}_{17}\text{B}$ 团簇中的Ge-Ge键更加稳定，难于断裂，因而具有具有较高的稳定性。这和 $\text{Ge}_{14}\text{B}$ 及 $\text{Ge}_{17}\text{B}$ 团簇的特殊结构有关。二者具有相同的组成结构单元，包含一个幻数团簇 $\text{Ge}_9$ 和由该幻数团簇所演化而来的掺杂团簇 $\text{Ge}_8\text{B}$ ，因而 $\text{Ge}_{14}\text{B}$ 及 $\text{Ge}_{17}\text{B}$ 团簇的Ge-Ge键较稳定，难于断裂。

综上所述，考虑团簇的平均结合能，二阶能量差分，分裂能，在 $\text{Ge}_n\text{B}(n = 12 \sim 19)$ 团簇中， $\text{Ge}_{17}\text{B}$ 具有较强的稳定性。

### 3.6 结论

本文利用第一性原理研究了 $\text{Ge}_n\text{B}(n = 12 \sim 19)$ 团簇结构，稳定性等，并与主团簇 $\text{Ge}_n(n = 12 \sim 19)$ 做了对比。所得结果表明，与主团簇相比，掺杂后团簇的平均结合能有所增加，稳定性有所增强；团簇具有两种不同的生长

图 3.6  $\text{Ge}_n\text{B}$  团簇的分裂能  $E_d$ 

模式，在 $\text{Ge}_n$ 团簇的基础上添加B原子或者在 $\text{Ge}_{n-1}\text{B}$ 团簇基础上添加Ge原子而得到 $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇； $\text{Ge}_n\text{B}(n = 12 \sim 19)$ 团簇的最低能量结构包含 $\text{Ge}_9$ 或 $\text{Ge}_{10}$ 团簇结构单元； $\text{Ge}_n\text{B}(n = 12 \sim 19)$ 团簇具有较大的能隙，具有组装新型半导体材料，光电材料等的潜在应用价值；在 $\text{Ge}_n\text{B}(n = 12 \sim 19)$ 团簇中，17是团簇的幻数， $\text{Ge}_{17}\text{B}$ 具有相对较好的稳定性。

## 参考文献

- [1] J Wang, J G Han, 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 7820
- [2] C Rajesh, C Majumder, M G R Rajan, and S K Kulshreshtha, 2005 *Phys. Rev. B* **72** 235411
- [3] V Kumar, Y Kawazoe, 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 235504
- [4] S T Sun, H T Liu, and Z C Tang, 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 5004
- [5] V Kumar, A K Singh and Y Kawazoe, 2004 *Nano Lett.* **4** 677
- [6] 法伟, 罗成林, 2000, *物理学报*, **49** 0430
- [7] 刘玉真, 罗成林, 2004, *物理学报*, **53** 0592
- [8] J L Wang, G H Wang, and J J Zhao, 2001 *Phys. Rev. B* **64** 205411
- [9] S Bulusu, S Yoo, X C Zeng, 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 164305
- [10] S Yoo, X C Zeng, 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 184309
- [11] J Wang, J G Han, 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 244303
- [12] G Gopakumar, P Lievens, and M T Nguyen, 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 214312
- [13] Z J Wu, Z M Su, 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 184306
- [14] S Nigam, C Majumder and S K Kulshreshtha, 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 074303
- [15] S Nigam, C Majumder and S K Kulshreshtha, 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 7756
- [16] DMOL is a density-functional theory package distributed by MSI.  
B Delley, 1990 *J. Chem. Phys.* **92**, 508  
B Delley, 2000 *J. Chem. Phys.* **113**, 7756
- [17] J P Perdew, Y Wang, 1992 *Phys. Rev. B*, **45**, 13244 .
- [18] B Hammer, L B Hansen, J K Nørskov, 1999 *Phys. Rev. B*, **59**, 7413

[19] J M Hunter, J L Fye, M F Jarrold, and J E Bower, 1994 *Phys .Rev. Lett.* **73** 2063

[20] J Niu, B K Rao, and P Jena, 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 132

[21] F Ruetter, M Saánchez, R Anñez, A Bermúdez and A Sierraalta, 2005 *J. Mol. Struct.-THEOCHEM* **729** 19

## 第四章 Ge<sub>n</sub>Co团簇的生长行为和磁性行为研究

此前的研究表明TMSi<sub>n</sub>团簇的磁矩随着团簇尺寸的增加而淬灭，而本文的研究表明在Ge<sub>n</sub>Co团簇中未发现这种现象。这可能和Co原子的未配对电子有关。研究表明：对于团簇的基态结构而言，当 $n \geq 9$ 时，Co原子完全陷入Ge原子的笼中，从而构成金属掺杂的Ge<sub>n</sub>M笼状结构团簇；Co原子的掺杂可以增强团簇的稳定性；Ge<sub>10</sub>Co团簇（双戴帽四角反棱柱结构）具有较强的稳定性，这与Co/Ge二聚体的实验结果一致。

### 4.1 引言

自从发现C<sub>60</sub>富勒烯结构以来，各种笼状结构引起人们广泛的研究兴趣 [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12]。尽管在元素周期表中Si, Ge元素和C元素等价，然而中空结构的Si (Ge) 团簇却不像C<sub>60</sub>一样是一种良好的稳定结构 [6]。Sun等人发现富勒烯结构的Si<sub>60</sub>和C<sub>60</sub>@Si<sub>60</sub>不稳定，但是如果采用较小的具有幻数结构的其他团簇作为内嵌单元，构成诸如M<sub>m</sub>@Si<sub>60</sub> (M表示掺杂元素，M<sub>m</sub>是具有幻数结构的小团簇) 结构的团簇，却可以增强Si<sub>60</sub>团簇的稳定性，从而形成具有稳定结构的团簇 [6]。被用来增强团簇稳定性的元素有很多，目前考虑的有非金属元素 (C [13], P [14], H [15,16])，金属元素Al [17]，以及过渡金属元素 (Si<sub>n</sub>TM (TM=Sc<sup>-</sup>, Ti, V<sup>+</sup>) [18], Si<sub>n</sub>Cr [19], Si<sub>n</sub>Fe [20], Ge<sub>n</sub>Fe [21], Si<sub>n</sub>Co [22,23], Si<sub>n</sub>Ni [24], Ge<sub>n</sub>Ni [25], Cu [27,26], Ge<sub>n</sub>Zn [28], Si<sub>n</sub>Ag [29]等等)。大量研究表明掺杂元素被封装进笼中可以增强团簇的稳定性并表现出诸如尺寸效应，较大的HOMO -LUMO Gaps (Highest occupied - Lowest unoccupied molecular orbital gaps 最高已占据-最低未占据分子轨道能隙)、奇异的磁性等诸多特性 [31,17,14,32,33,34,30]。试验方面 [35]，利用激光蒸发技术研究了Co/Ge二聚体，结果发现一个强烈的信号，研究

认为是 $[\text{Ge}_{10}\text{Co}]^-$ 团簇。然而迄今为止，仍然没有关于 $\text{Ge}_n\text{Co}$ 团簇的理论研究。

另外，研究团簇的磁性如何变化也是非常有意义的。过渡金属元素的局域磁矩对外界环境非常敏感，可以被主团簇的形状和尺寸调节。Wang等人研究了3d, 4d系列元素被封装进 $\text{Au}_{12}$ 笼状结构的局域自旋磁矩，发现：3d元素Cr, Mn, Fe, Co, Ni以及4d元素Tc, Ru, Rh具有相对较大的磁矩 [36]。Ma等人研究了 $\text{Si}_n\text{Fe}$  [20] 和 $\text{Si}_n\text{Co}$  [22,23]团簇的结构和磁性，发现团簇的磁矩随着团簇尺寸的增加而淬灭。

本文详细计算了Co掺杂 $\text{Ge}_n$ 团簇最低能量结构，电子性质和磁性。与 $\text{Si}_n\text{Fe}$ 和 $\text{Si}_n\text{Co}$ 的结构不同， $\text{Ge}_n\text{Co}$ 没有发现磁矩淬灭现象。本文的结构安排如下：第二部分描述了计算所采用方法；第三部分是团簇的最低能量结构；第四部分讨论了团簇的平均结合能，二阶能量差分，HOMO-LUMO能隙；第五部分介绍了团簇的磁性，并讨论了其成因；最后给出了一些结论。

## 4.2 计算方法

对 $\text{Ge}_n\text{Co}$ 团簇的结构和电子性质、磁性行为的研究采用自旋极化的密度泛函理论，由DMOL3 [37]软件执行。在电子结构计算中，考虑了所有电子的作用，采用DND [38]基组（该基组是包含有d轨道极化的双数字基组）。在广义梯度近似下，考虑PW91 [39]交换-关联函数。自洽场计算中，总能量的收敛精度是 $10^{-8}$  hartree。为了加速收敛，考虑了DIIS算法。团簇的磁矩在DMOL3计算的基础上，更进一步采用G03 [40]程序（考虑MPW1PW91交换-关联泛函，和6-311+G基组）进行优化和验证。

正如第三章中所提到的那样，团簇的初始构型的选择十分重要。本文考虑团簇的初始构型时，在充分考虑已有的关于纯锗团簇 [41,42,43], Co团簇 [22,23], 以

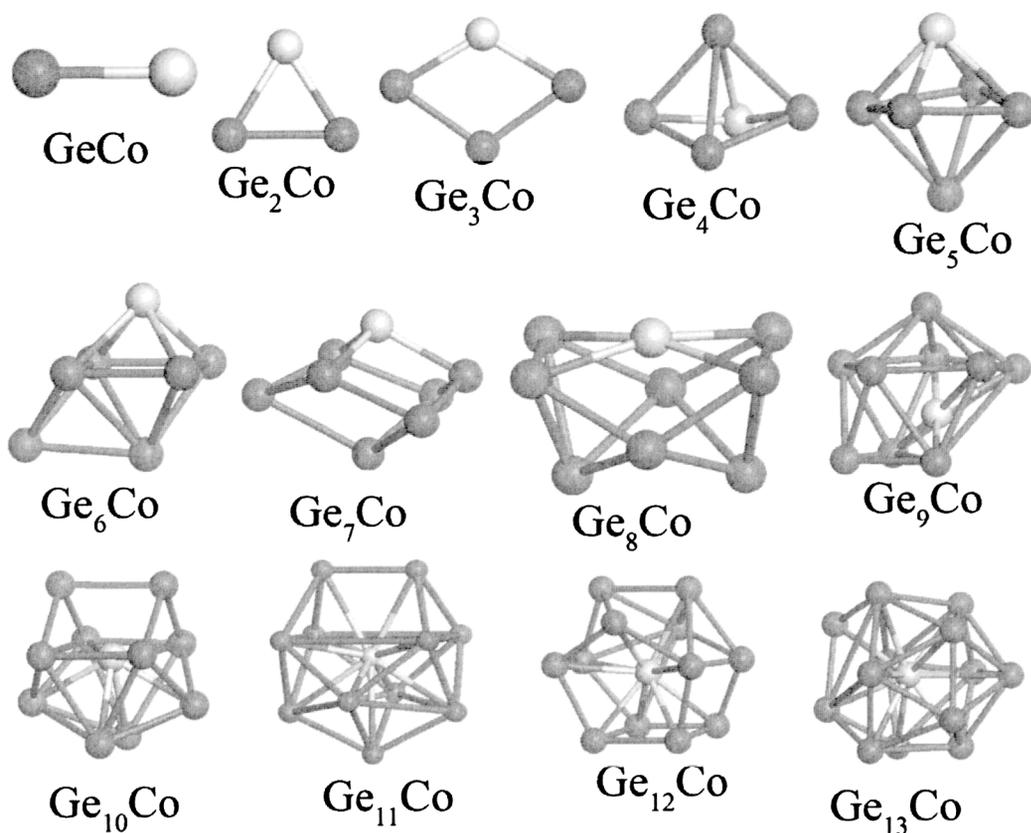


图 4.1  $\text{Ge}_n\text{Co}$  ( $n=1\sim 13$ )团簇的最低能量结构, 其中深色和浅色球分别代表Ge和Co原子.

及其他关于过渡金属掺杂半导体团簇的基础上, 考虑尽可能多的 $\text{Ge}_n\text{Co}$ 团簇的初始构型。这种方法, 众多参考文献都曾使用过, 并取得了较理想的结果。

### 4.3 最低能量结构

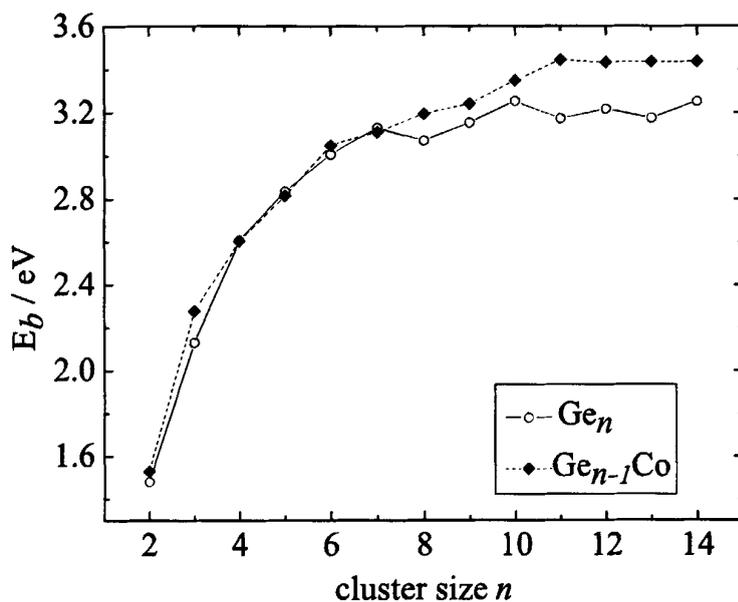
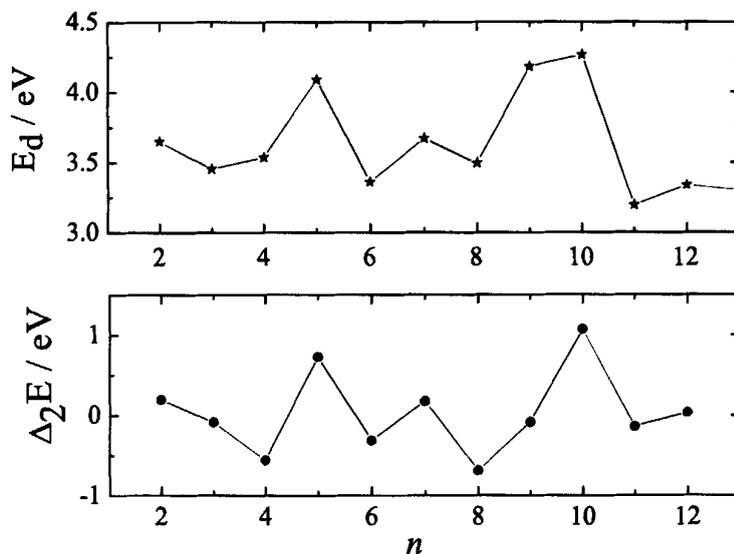
利用第二部分介绍的计算方法, 得到了大量能量较低的团簇结构并据此得到 $\text{Ge}_n\text{Co}$ 团簇的最低能量结构。结果如图4.1所示。对于 $n \leq 3$ 的团簇, 其最低能量结构是平面结构。 $\text{Ge}_2\text{Co}$ 的基态结构是Co原子在顶点的等腰三角形, 具有 $C_{2v}$ 对称性;  $\text{Ge}_3\text{Co}$ 团簇结构为是Co原子居中心的菱形结构。从 $n \geq 4$ 起, 开始出现立体结构, 并且团簇的最低能量结构都是立体的。 $\text{Ge}_4\text{Co}$ 的最低能量结构可以在 $\text{Ge}_4$ 团

簇弯曲的菱形结构的基础上，由一个Co原子戴帽而得到。Ge<sub>5</sub>Co团簇的最低能量结构是四角双锥结构，其中Co原子位于顶点位置。Ge<sub>6</sub>Co的最低能量结构是戴帽的四边双锥结构，可以在Ge<sub>5</sub>Co团簇的最低能量结构的表面上添加一个Ge原子而得到。Ge<sub>7</sub>Co的最低能量结构是扭曲的立方体。Ge<sub>8</sub>Co的最低能量结构是三戴帽三棱柱结构，其中Co原子位于表面位置。从 $n \geq 9$ 时起，Co原子就开始陷入团簇的笼中，形成具有笼状结构的掺杂团簇，并且这种结构将构成团簇的最低能量结构。这些团簇的最低能量结构可以由团簇外层笼的结构来描述。例如，Ge<sub>9</sub>Co团簇的最低能量结构可以被描述为1-5-3结构，而Ge<sub>10</sub>Co的最低能量结构为双戴帽四角反棱柱，这和Ge<sub>10</sub>Ni团簇的结构相似 [25]。在文献 [35]中提到，在Co/Ge二聚体的试验中，[CoGe<sub>10</sub>]<sup>-</sup>具有较强的信号。作者认为其结构为1-5-4层状结构，这和本文的结果相同。Ge<sub>11</sub>Co的结构为1-4-4-2层状结构，而Ge<sub>12</sub>Co团簇具有类笼状结构（参见图4.1），这是一个典型的多五边形结构。Ge<sub>13</sub>Co团簇也具有类笼状结构。

#### 4.4 尺寸选择和电子性质

为了研究团簇的尺寸选择性和电子性质，分别计算了平均结合能，二阶能量差分 and 能隙，并分别作图表示。如图4.2, 4.3, 4.4所示。

如图4.2所示，在 $n \leq 10$ 时，团簇的平均结合能随着团簇的尺寸增加而不断变大，在 $n = 11 \sim 13$ 时，变化趋势较缓。局域峰发现在 $n = 10$ 的位置上。依第三部分所述，对于 $n \geq 9$ 的团簇，其结构为笼状结构。即是说，具有笼状结构的大尺寸团簇要比小尺寸团簇要稳定，Ge<sub>10</sub>Co团簇稳定性最强。为了对比，图4.2也描绘了纯的Ge<sub>n</sub>团簇的平局结合能随团簇的尺寸而变化的趋势。由图4.2可知，当团簇的尺寸 $n \geq 8$ 时，掺杂团簇的平均结合能较大，这说明Co原子掺杂可以增强团簇的稳定性。

图 4.2  $\text{Ge}_n$  和  $\text{Ge}_{n-1}\text{Co}$  团簇的平均结合能对团簇尺寸的依赖性图 4.3  $\text{Ge}_n\text{Co}$  团簇的二阶能量差分( $\Delta_2E$ )和离解能( $E_d$ )

在团簇物理中，二阶能量差分是一个很敏感的物理量，可以用来反映团簇的相对稳定性。其定义为：

$$\Delta_2 E(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n), \quad (4.1)$$

其中， $E$ 表示团簇的总能量。图4.3给出了 $\text{Ge}_n\text{Co}$ 团簇的二阶能量差分曲线。从中可以看出，在5，7，10，12处具有峰值，表明这些团簇要比邻近团簇稳定。

离解能是另外一个经常用到的物理量，用来反映团簇的相对稳定性。其定义为：

$$E_d = E(\text{Ge}_{n-1}\text{Co}) + E(\text{Ge}) - E(\text{Ge}_n\text{Co}), \quad (4.2)$$

从图4.4可以看出，其峰值出现在 $n=5, 7, 10, 12$ 处，表明这些团簇具有较强的稳定性。从二阶能量差分和离解能的讨论可知， $\text{Ge}_n\text{Co}$  (5, 7, 10, 12) 团簇具有较强的稳定性。特别是 $\text{Ge}_{10}\text{Co}$ 团簇，其在以上所有的讨论中，均具有峰值，因而可以认为其具有很强的稳定性。有关的理论 [22] 和试验 [35]结果也得到了相似的结论。

图4.4清楚的反映了纯的 $\text{Ge}_n$ 团簇和掺杂的 $\text{Ge}_n\text{Co}$ 团簇的HOMO-LUMO能隙随团簇尺寸的变化趋势。从中可以看出，与纯的 $\text{Ge}_n$ 团簇相比，掺杂团簇的能隙较小，特别是当团簇的结构是笼状结构时，其值小于1eV。这表明，虽然Ge元素是半导体元素，然而 $\text{Ge}_n\text{Co}$ 团簇却具有一定的金属性质。

## 4.5 团簇的磁性

为了了解团簇的磁性特别是半导体团簇的磁性，有必要考查过渡金属特别是Fe, Co, Ni掺杂对半导体团簇的磁性的影响。Ma等人详细考查了 $\text{Si}_n\text{Fe}$  [20]以及 $\text{Si}_n\text{Co}$  [22, 23]团簇的磁性，均发现了团簇的磁矩淬灭现象。

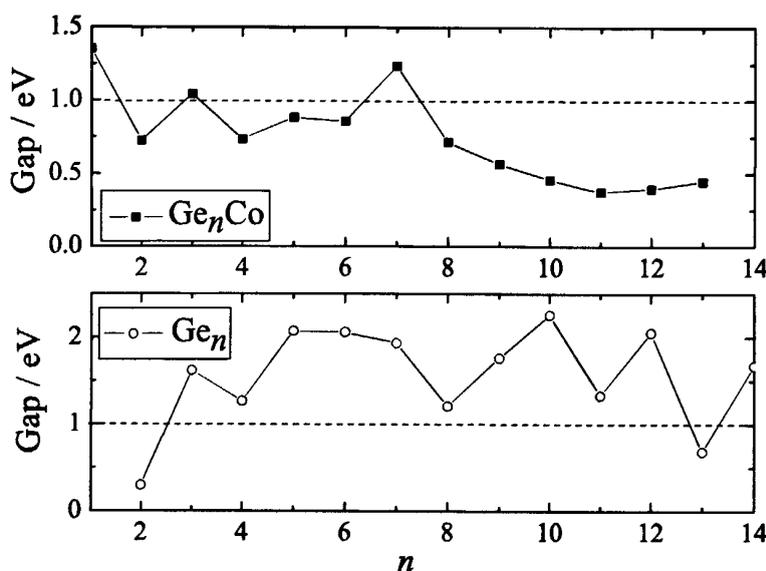


图 4.4 纯的 $\text{Ge}_n$ 团簇和掺杂的 $\text{Ge}_n\text{Co}$ 团簇的HOMO-LUMO能隙随团簇尺寸的变化趋势

在其他团簇的研究中，也发现了类似的磁矩淬灭现象，例如 $\text{Si}_n\text{Ni}$  [24]以及 $\text{Ag}_n\text{TM}$  (TM=Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni) [44]等。然而，在本工作中， $\text{Ge}_n\text{Co}$ 团簇却表现出与这些文献都不同的特性，没有发现团簇的磁矩淬灭现象。这种与众不同的现象有助于进一步了解过渡金属掺杂对半导体团簇磁性的影响。

在优化好的团簇结构的基础上，利用G03程序和自然布局数分析 (NPA) 方法 (详细方法见本文计算方法部分) 计算了团簇的磁矩，结果如表1所示。从中可以看出，团簇的磁矩基本上是 $1.0\mu_B$ ，只有 $\text{Ge}_n\text{Co}$  ( $n=1, 2, 7, 9$ ) 的磁矩是 $3.0\mu_B$ 。分别考查Ge原子和Co原子的磁矩，可以明显看出团簇的磁矩基本有Co原子提供。对于大多数较小的团簇来说，Co原子的磁矩都比团簇的总磁矩要大，这意味着Ge原子和Co原子的磁性相反。而对于大于9的团簇来说，其Co原子的磁矩要较总磁矩小。

在参考文献 [20]中, Ma等人发现当 $n \geq 9$ 时,  $\text{Si}_n\text{Fe}$ 团簇的磁矩淬灭。他们认为其主要原因在于电荷转移和Fe原子4s, 3d轨道以及Si原子3s, 3p轨道的强烈杂化。作为对比, 本文也考虑了团簇中各个原子轨道的电荷, 如表1所示。依表1所示的计算结果, 不同尺寸的团簇表现出不同的电荷转移方向。从2到8, 电荷由Co原子向Ge原子转移。当原子的尺寸增加, 团簇的最低能量结构表现为笼状结构后, 团簇中电荷转移的方向发生改变, 从Ge原子向Co原子转移。类似的现象也出现在 $\text{Ge}_n\text{Ni}$ 团簇中 [25]。需要指出的是,  $\text{Ge}_{10}\text{Co}$ 和 $\text{Ge}_{12}\text{Co}$ 这两个比较稳定的团簇, 其Co原子的磁矩也有比较大的数值。

对于过渡金属来讲, 其自旋磁矩主要来自其3d轨道的贡献。这和本文的结果一致。自由Co原子的外层价电子分布为 $3d^74s^2$ 。在 $\text{Ge}_n\text{Co}$ 团簇中, Co原子的3d, 4p以及其他轨道得到电子, 而4s轨道却失去一部分电子。也就是说, 在Co原子内部, 电荷在4s轨道以及3d, 4p等轨道间转移。这样, Co原子的3d轨道上可能有超过 $7e$ , 特别是当团簇的尺寸大于9时, 这时Co原子额外从Ge原子上获得电子, 这将使得3d轨道的电子数目更多。其结果正如我们所料, 分别为7.88, 7.90, 8.04,  $\dots$ , 9.00, 8.94 $e$ 。依据Hund规则, 其未配对电子数目分别为2.12, 2.10, 1.96,  $\dots$ , 1.00, 1.06 $e$ , 相应的磁矩分别为2.12, 2.10, 1.96,  $\dots$ , 1.00, 1.06 $\mu_B$ 。这和NPA计算的结果类似。

从上所述, 可以看出:

- 1, 团簇的磁矩主要是其中Co原子的贡献
- 2, Co原子的磁矩主要是其3d轨道的贡献
- 3, 由于Co原子和Ge原子间的电荷转移以及Co原子内部的电荷转移, 使得Co原子的3d轨道有未配对电子, 因而具有一定的局域磁矩。

因而, 在 $\text{Ge}_n\text{Co}$ 团簇中没有发现磁矩淬灭现象。

表 4.1 由NPA所得到的 $\text{Ge}_n\text{Co}$ 团簇的电荷和自旋磁矩。其中,  $Q_{\text{Co}}$ 表示Co原子电荷;  $Q_{3d}$ ,  $Q_{4s}$ ,  $Q_{4p}$ 分别表示Co原子的3d, 4s, 4p轨道电荷;  $S_{\text{total}}$ 和 $S_{\text{Co}}$ 表示 $\text{Ge}_n\text{Co}$ 团簇和Co原子自旋磁矩;  $\mu_{4s}$ ,  $\mu_{4p}$ ,  $\mu_{3d}$ 分别表示Co原子4s, 4p, 3d轨道磁矩。

$n$	$Q_{\text{Co}}$	$S_{\text{total}}$	$S_{\text{Co}}$	$Q_{3d}$	$\mu_{3d}$	$Q_{4s}$	$\mu_{4s}$	$Q_{4p}$	$\mu_{4p}$
1	-0.227	3	2.306	7.88	2.04	0.92	0.26	0.03	0.01
2	0.326	3	2.110	7.90	2.01	0.69	0.09	0.06	0.02
3	0.331	1	1.714	8.04	1.76	0.52	-0.03	0.08	0.00
4	0.438	1	1.906	7.96	1.88	0.49	0.05	0.08	-0.02
5	0.466	1	2.112	7.84	2.04	0.56	0.08	0.10	0.00
6	0.400	1	1.954	7.96	1.90	0.52	0.04	0.09	0.01
7	0.225	3	1.933	8.04	1.80	0.50	0.12	0.15	0.00
8	0.227	1	1.785	8.06	1.75	0.50	0.02	0.12	0.00
9	-0.435	3	1.441	8.51	1.32	0.52	0.04	0.19	0.01
10	-1.195	1	0.771	9.12	0.70	0.45	0.00	0.26	0.00
11	-0.767	1	0.962	8.91	0.93	0.44	0.00	0.18	0.00
12	-0.876	1	0.858	9.00	0.83	0.44	0.00	0.18	0.00
13	-0.775	1	0.923	8.94	0.89	0.45	0.00	0.17	0.01

## 4.6 结论

本文利用第一性原理, 得到了团簇的最低能量结构, 并据此考察了团簇的生长规律, 团簇的电子性质和磁性。其主要结论如下:

1, 对于大尺寸的团簇的基态结构, Co原子完全陷入团簇的笼中。

2, Co原子的掺杂增强了团簇的稳定性。依据 $E_b$ ,  $E_d$ 以及二阶能量差分的计算结果,  $\text{Ge}_n\text{Co}$  ( $n=5, 7, 10, 12$ ) 具有较强的稳定性;  $\text{Ge}_{10}\text{Co}$ 团簇的稳定性更高。这与已有的试验结果一致。

3, 对团簇的磁性研究表明,  $\text{Ge}_n\text{Co}$ 团簇并没有出现类似于 $\text{Si}_n\text{Fe}$ 团簇的磁矩淬灭现象。这将有助于寻找具有独特磁性的较大尺寸的 $\text{Ge}_n\text{Co}$ 或者 $\text{Ge}_n\text{Co}_m$ 团簇。

## 参考文献

- [1] M. J. Moses, J. C. Fettinger, and B. W. Eichhorn, 2003, *Science* **300** 778
- [2] T. Baruah, R. R. Zope, S. L. Richardson, and M. R. Pederson, 2003, *Phys. Rev. B (R)* **68** 241404
- [3] W. Fa, J. Zhou, C. F. Luo, and J. M. Dong, 2006, *Phys. Rev. B* **73** 085405
- [4] L. Ma, J. Zhao, J. Wang, B. Wang, and G. H. Wang, 2006, *Phys. Rev. A* **73** 063203
- [5] V. Kumar and Y. Kawazoe, 2001, *Phys. Rev. Lett.* **87** 045503
- [6] Q. Sun, Q. Wang, P. Jena, B. K. Rao, and Y. Kawazoe, 2003, *Phys. Rev. Lett.* **90** 135503
- [7] J. Wang, X. Zhou, G. Wang, and J. Zhao, 2005, *Phys. Rev. B* **71** 113412
- [8] B. Li, P. L. Cao, and D. L. Que, 2000, *Phys. Rev. B* **61** 1685
- [9] N. G. Szewacki, A. Sadrzadeh, and B. I. Yakobson, 2007, *Phys. Rev. Lett.* **98** 166804
- [10] Z. G. Fthenakis, R. W. A. Havenith, M. Menon, and P. W. Fowler, 2007, *Phys. Rev. B* **75** 155435
- [11] R. R. Zope, T. Baruah, M. R. Pederson, and B. I. Dunlap, 2005, *Phys. Rev. A* **71** 025201
- [12] Q. Sun, Q. Wang, P. Jena, S. Waterman, and Y. Kawazoe, 2003, *Phys. Rev. A* **67** 063201
- [13] Á. Srinivasan, M. N. Huda, and A. K. Ray, 2005, *Phys. Rev. A* **72** 063201
- [14] S. Nigam, C. Majumder, and S. K. Kulshreshtha, 2006, *J. Chem. Phys.* **125** 074303
- [15] F. Pichierri, V. Kumar, and Y. Kawazoe, 2004, *Chem. Phys. Lett.* **383** 544
- [16] V. Kumar and Y. Kawazoe, 2007, *Phys. Rev. B* **75** 155425
- [17] S. Nigam, C. Majumder, and S. K. Kulshreshtha, 2004, *J. Chem. Phys.* **121** 7756
- [18] M. B. Torres, E. M. Fernandez, and L. C. Balbas, 2007, *Phys. Rev. B* **75** 205425
- [19] H. Kawamura, V. Kumar, and Y. Kawazoe, 2004, *Phys. Rev. B* **70** 245433

- [20] L. Ma, J. J. Zhao, J. G. Wang, B. L. Wang, Q. L. Lu, and G. H. Wang, 2006, *Phys. Rev. B* **73** 125439
- [21] W. J. Zhao, Z. Yang, Y. L. Yan, X. L. Lei, G. X. Ge, Q. L. Wang, and Y. H. Luo, 2007, *Acta. Phys. Sin.* **56** 2596
- [22] J. G. Wang, J. J. Zhao, L. Ma, B. L. Wang, and G. H. Wang, 2007, *Phys. Lett. A* **367** 335
- [23] L. Ma, J. J. Zhao, J. G. Wang, Q. L. Lu, L. Z. Zhu, and G. H. Wang, 2005, *Chem. Phys. Lett.* **411** 279
- [24] J. Wang, Q. M. Ma, Z. Xie, Y. Liu, and Y. C. Li, 2007, *Phys. Rev. B* **76** 035406
- [25] J. Wang and J. G. Han, 2006, *J. Phys. Chem. B* **110** 7820
- [26] A. D. Zdetsis, 2007, *Phys. Rev. B* **75** 085409
- [27] J. Wang and J. G. Han, 2005, *J. Chem. Phys.* **123** 244303
- [28] J. Wang and J. G. Han, 2007, *Chem. Phys.* **342** 253
- [29] F. C. Chuang, Y. Y. Hsieh, C. C. Hsu, and M. A. Albao, 2007, *J. Chem. Phys.* **127** 144313
- [30] J. Wang and J. G. Han, 2005, *J. Chem. Phys.* **123** 064306
- [31] Z. J. Wu and Z. M. Su, 2006, *J. Chem. Phys.* **124** 184306
- [32] G. Mpourmpakis and G. E. Froudakis, 2003, *Phys. Rev. B* **68** 125407
- [33] L. J. Guo, X. Liu, G. F. Zhao, and Y. H. Luo, 2007, *J. Chem. Phys.* **126**, 234704
- [34] J. U. Reveles and S. N. Khanna, 2006, *Phys. Rev. B* **74** 035435
- [35] X. Zhang, G. L. Li, and Z. Gao, 2001, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15** 1573
- [36] S. Y. Wang, J. Z. Yu, H. Mizuseki, Q. Sun, C. Y. Wang, and Y. Kawazoe, 2004, *Phys. Rev. B* **70** 165413
- [37] DMOL is a density-functional theory package distributed by MSI.  
B. Delley, 2000, *J. Chem. Phys.* **113** 7756

- [38] B. Delley, 1990, *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [39] J. P. Perdew and Y. Wang, 1992, *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [40] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.* Gaussian03 Revision C.02, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004
- [41] J. L. Wang, G. H. Wang, and J. J. Zhao, 2001, *Phys. Rev. B* **64** 205411
- [42] S. Bulusu, S. Yoo, and X. C. Zeng, 2005, *J. Chem. Phys.* **122** 164305
- [43] Q. Jing, J. Zhang, Q. L. Wang, and Y. H. Luo, 2007, *Acta. Phys. Sin.* **56** 4477
- [44] E. Janssens, S. Neukermans, H. M. T. Nguyen, M. T. Nguyen, and P. Lievens, 2005, *Phys. Rev. Lett.* **94** 113401

## 第五章 总结和展望

### 5.1 总结

本文利用密度泛函理论，对掺杂的半导体团簇 $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n=12\sim 19$ )及 $\text{Ge}_n\text{Co}$  ( $n=1\sim 13$ )体系的几何结构、电子性质和磁性进行了研究。结果表明：

对于 $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇而言，由于B原子的掺杂，使得掺杂后团簇的平均结合能增加，团簇的稳定性增强；掺杂后团簇仍然具有较大的能隙。纯团簇的最低能量结构包含有 $\text{Ge}_9$ 或 $\text{Ge}_{10}$ 结构单元。与纯的锗团簇相比，掺杂后的团簇具有两种生长模式：在 $\text{Ge}_n$ 团簇结构的基础上嵌套一个B原子而得到 $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇的最低能量结构；或者是替代一个 $\text{Ge}_{n+1}$ 团簇的Ge原子而得到 $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇的最低能量结构。值得一提的是，Wang和Han等人认为，对于纯锗团簇， $\text{Ge}_9$ 、 $\text{Ge}_{10}$ 是幻数团簇，具有较高的稳定性。团簇的这种结构特点，对团簇的稳定性具有较大影响。例如， $\text{Ge}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Ge}_{17}\text{B}$ 团簇，二者具有相同的结构单元，包含一个幻数团簇 $\text{Ge}_9$ 和由该团簇演化而来的掺杂团簇 $\text{Ge}_8\text{B}$ 。对团簇的分裂能的分析表明， $\text{Ge}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Ge}_{17}\text{B}$ 团簇具有较大的峰值，表现出较高的稳定性。对 $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇的二阶能量差分 and 分裂能的分析表明， $\text{Ge}_{17}\text{B}$ 团簇具有较高的稳定性。团簇的生长行为以及其独特的性质对于获得更大尺寸的 $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇具有极大的参考借鉴意义。

对于 $\text{Ge}_n\text{Co}$ 团簇而言，由于Co原子的掺杂，使得其平均结合能得到了提高，增强了团簇的稳定性。但是与主团簇相比，掺杂后团簇的能隙有所降低，基本在 $1.0\text{eV}$ 以下，特别是 $\text{Ge}_n\text{Co}$  ( $n = 10 \sim 13$ )团簇，其能隙在 $0.4\text{eV}$ 左右。这使得团簇的性质发生了较大的变化，具有类金属性质。对团簇的二阶能量差分和分裂

能的分析表明,  $\text{Ge}_n\text{Co}$  ( $n=5, 7, 10, 12$ ) 具有较高的稳定性。在 $\text{Ge}_n\text{Co}$ 中没有发生团簇的磁矩淬灭现象, 这和已有的有关 $\text{Si}_n\text{Fe}$ 及 $\text{Si}_n\text{Co}$ 团簇的研究结果不同。通过对轨道和电荷的讨论可以看出, 由于Co原子3d轨道具有未配对电子, 使得Co原子具有一定的净磁矩, 因而导致团簇未发生磁矩淬灭现象。

## 5.2 展望

在前面的研究中, 发现了一些性质, 例如 $\text{Ge}_n\text{Co}$ 团簇具有较小的能隙, 这对团簇的光学性质有什么影响呢? 前文由于种种原因, 对此未作过多讨论。未来希望能够对此做一些研究。以下是未来工作的一些打算。

### 5.2.1 非线性光学

自1961年, 首次利用红宝石激光器观察到二次谐波的产生后, 非线性光学发展的十分迅速, 发现了各种非线性光学效应, 例如光电效应, 光整流效应, 光参量放大与振荡, 自聚焦现象, 双光子吸收, 受激拉曼散射, 受激布里渊散射等等。利用这些效应制成各种器件, 成为高科技领域引人注目的分支 [1]。

半导体材料作为良好的光电材料一直受到人们的广泛关注。Vasiliev等人 [2]利用实空间的更高阶有限差分赝势方法(higher-order finite-difference pseudopotential method)仔细研究了 $\text{Si}_n, \text{Ge}_n$  ( $n \leq 10$ )和 $\text{Ga}_n\text{As}_m$  ( $m + n \leq 8$ )团簇的极化率。他们发现, 随着团簇尺寸的增加, 每个原子的平均极化率逐渐减小, 这和金属团簇的结果类似。Wang等人 [3]在研究 $\text{Ge}_n$  ( $n = 2 \sim 25$ )团簇几何结构的基础上, 采用有限场方法(finite field)研究了 $\text{Ge}_n$  ( $n = 2 \sim 25$ )团簇的极化率和偶极矩。发现团簇的偶极矩和极化率与团簇的几何结构和电子结构密切相关。团簇的能隙越大, 其极化率越小; 和其他结构相比, 椭球结构的极化率更大。

近年来, 人们更广泛的关注半导体团簇的非线性光学性质。Sen等人 [4]利

用含时密度泛函理论(time dependent DFT), 研究了CdSe团簇的频率依赖非线性光学性质。而Karamanis等人 [5]采用全电子从头算方法研究了小CdSe团簇的分子结构和极化率, 发现平均每个原子的极化率快速收敛到块体结构的数值。Lan等人 [6]采用含时密度泛函理论和SOS (sum-over-states) 方法研究了 $\text{Ga}_n\text{As}_m$  ( $n + m = 4 \sim 10$ )团簇的二阶和三阶极化率。他们小组也曾采用含时的Hartree-Fock方程结合SOS方法 [7]研究了III-V族半导体团簇 ( $\text{Ga}_3\text{As}_3$ ,  $\text{Ga}_3\text{Sb}_3$ ,  $\text{In}_3\text{P}_3$ ,  $\text{In}_3\text{As}_3$ ,  $\text{In}_3\text{Sb}_3$ ) 的线性和非线性光学性质。

目前半导体团簇的非线性光学性质研究具有几个特点:

1, 材料集中在二元团簇, 例如III-V族半导体团簇和CdSe团簇等

2, 所使用方法大都采用含时密度泛函理论和其他方法相结合, 以期减小计算所使用时间。而G03软件已经完全可以在密度泛函理论基础上, 不采用任何降低精度的方法计算静态以及依赖频率的线性和非线性极化率因而, 采用密度泛函理论研究 $\text{Ge}_n$ 及 $\text{Ge}_n\text{M}$  ( $M$ 为掺杂元素)的非线性光学性质, 将具有十分重要的意义。

## 5.2.2 笼状团簇的性质

### 5.2.2.1 $\text{C}_{60}$ 的发现及其潜在的应用价值

1985年, 英国科学家克罗托 (H.W.Kroto) 等用质谱仪, 严格控制实验条件, 得到以 $\text{C}_{60}$ 为主的质谱图。1991年, 赫巴德 (Hebard) 等首先提出掺钾 $\text{C}_{60}$ 具有超导性, 超导起始温度为18K, 打破了有机超导体 $(\text{Et})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 超导起始温度为12.8K的纪录。不久又制备出 $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ 的超导体, 超导起始温度为29K。

除了超导领域以外,  $\text{C}_{60}$ 在储氢气体方面也具有广泛的应用前景。

利用 $C_{60}$ 独特的分子结构，可以将 $C_{60}$ 用作比金属及其合金更为有效和新型的吸氢材料。每一个 $C_{60}$ 分子中存在着30个C-C双键，因此，把 $C_{60}$ 分子中的双键打开便能吸收氢气。现在已知的 $C_{60}$ 的稳定的氢化物有 $C_{60}H_{24}$ 、 $C_{60}H_{36}$ 和 $C_{60}H_{48}$ 。在控制温度和压力的条件下，可以简单地用 $C_{60}$ 和氢气制成 $C_{60}$ 的氢化物，它在常温下非常稳定，而在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 215\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时， $C_{60}$ 的氢化物便释放出氢气，留下纯的 $C_{60}$ ，它可以被100%地回收，并被用来重新制备 $C_{60}$ 的氢化物。与金属或其合金的贮氢材料相比，用 $C_{60}$ 贮存氢气具有价格较低的优点，而且 $C_{60}$ 比金属及其合金要轻，因此，相同质量的材料， $C_{60}$ 所贮存的氢气比金属或其合金要多。

另外， $C_{60}$ 可以作为新型催化剂、有感觉功能的传感器在催化以及传感方面有所应用。在医疗领域也具有潜在的应用价值。

### 5.2.2.2 半导体笼状结构团簇的展望

正如前文所说，由于 $C_{60}$ 的独特结构及其潜在的应用价值，使得人们对于寻找Si(Ge)笼状团簇及掺杂的Si(Ge)笼状团簇产生了极大兴趣。目前的研究从研究纯团簇的结构及性质发展到研究掺杂团簇的结构及性质，未来的兴趣点将有可能转移到笼状团簇的结构及其性质的研究上。在未来笼状团簇的研究中，需要解决以下几个问题：

- 1，什么样的填充单元可以有效增强笼状团簇的稳定性？
- 2，由此获得的稳定结构，和哪些因素有关？这样的结果会对团簇的光、电、磁学性质产生怎样的影响？
- 3，能否获得较稳定的GNT（Ge纳米管）或者SNT（Si纳米管），或者是掺杂的GNT(SNT)？

## 参考文献

- [1] 封继康, 2005, *化学学报* **63** 1245
- [2] I. Vasiliev, S. Ogut, J.R. Chelikowsky, 1997, *Phys. Rev. Lett.* **78** 4805
- [3] Jinlan Wang , Mingli Yang ,Guanghou Wang , Jijun Zhao, 2003, *Chem. Phys. Lett.* **367** 448
- [4] S. Sen ,S. Chakrabarti, 2006, *Phys. Rev. B* **74** 205435
- [5] P. Karamanis, G.. Maroulis, C. Pouchan, 2006, *J. Chem. Phys.* **124** 071101
- [6] Y.-Z. Lan, W.-D. Cheng, D.-S. Wu *et al.*, 2006, *J. Chem. Phys.* **124** 094302
- [7] Y.-Z. Lan, W.-D. Cheng, D.-S. Wu *et al.*, 2003, *Chem. Phys. Lett.* **372** 645

## 个人简历、在学期间的研究成果

### 个人简历

井群，男，1981年出生，祖籍邓州。1999年，考入河南大学物理系物理学专业学习，于2003年6月顺利毕业，获理学士学位。2003~2005年间，在安阳县二中工作。2005年9月至今，在河南大学物理与电子学院攻读理论物理专业研究生，主要研究半导体团簇的结构及物理性质。

### 发表/待发表论文

- [1] 井群，张俊，王清林，罗有华，第一性原理对 $\text{Ge}_n\text{B}$  ( $n = 12 \sim 19$ ) 团簇的最低能量结构及其电子性质的研究，2007，*物理学报* **56** 4477.
- [2] 葛桂贤，井群，杨致，闫玉丽，雷雪玲，赵文杰，王清林，罗有华，第一性原理对 $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1 \sim 12$ ) 团簇最低能量结构及其电子性质的研究，2006，*物理学报* **55** 4548
- [3] **Qun Jing**, Fu-yang Tian, Yuan-xu Wang, No quenching of magnetic moment of the  $\text{Ge}_n\text{Co}$  clusters ( $n = 1 \sim 13$ ): First-principles calculations, 2008, *Journal of Chemical Physics*, **128**,124139
- [4] Fu-Yang Tian, **Qun Jing**, Yuan-Xu Wang, Structure, stability, and magnetism of  $\text{Sc}_n\text{Al}$  ( $n = 1 \sim 8, 12$ ) clusters: Density-functional theory investigation, 2008, *Physical Review A*, **77**, 013202

## 致 谢

子在川上曰：逝者如斯夫，不舍昼夜。自到河南大学攻读硕士研究生以来，一千多个日夜转瞬即逝。三年来，在众多老师和同学的指导与帮助下，我在工作和学习上都有了很大的进步，特别是在科研工作上。三年前，我还是一个门外汉，对如何进行科研一无所知；而今，我总算初窥门径，对科研略知一二。这一切，都得益于河南大学的培养，都要感谢各位老师和同学的关心和帮助。

首先要特别感谢王渊旭教授。本文是在王渊旭教授的悉心指导下完成的。王渊旭教授学识渊博，治学严谨。在他的指导下，我初步掌握了计算凝聚态物理的基本理论、基本技能和专业知识，能够独立从事科研工作，并在研究生期间取得了一些有价值的学术成果。在生活中，他平易近人，关心学生，经常督促我们锻炼身体。他这种对待学术精益求精，对待学生宽以待人的精神，我将铭记于心。

本文也要感谢罗有华教授。在罗有华教授的指导下，我初步领略了团簇物理的魅力，了解了利用计算模拟的手段研究团簇物理的方法，并取得一些成果。在此对罗有华教授致以深深的谢意。

感谢赵高峰博士，他在科研和学习上给了我很多的帮助。感谢李蕴才教授，闫玉丽，李方正，毛艳丽，李天锋等老师这么多年来传道、授业、解惑。感谢张光彪老师，王超老师，任凤竹老师，王献伟老师，王志强老师等老师在工作和学习上对我的帮助。感谢物理与电子学院其他老师的帮助和指导。

感谢葛桂贤、张俊、田付阳同学。我先后和他们合作研究 $\text{NaBe}_n$ 团簇、 $\text{Ge}_n\text{B}$ 团簇、 $\text{Ge}_n\text{Co}$ 团簇的性质，取得了一些成果。和他们合作是很愉快的。在这个过程中，我意识到团队合作对于科研工作具有十分重要的意义。感谢郭令举同学，他在学术上有很独到的见解，并给我很大的帮助。他已经考上中科

院固体物理研究所的博士，希望他以后能够取得更大的成就。感谢姚建刚同学、刘霞同学、智莉莉同学，王云飞同学，感谢他们无私的帮助和十分有意义的讨论。感谢计算材料研究所的赵文杰博士，以及杜香坡，许红斌，张云庚，沈学峰等同学，感谢他们对我工作和学习上的帮助与指导。感谢物理与电子学院的其他同学，感谢他们对我的关心和帮助。

感谢河南大学教育科学学院的罗伟，王雷，孙立志，沈选伟同学。有幸认识他们，并一起度过了两年难忘的时光，是我人生的一段宝贵财富。他们乐观，热情的精神深深感染了我。他们利用专业知识给我指导，帮我解惑，使我受益匪浅。在此深表感谢。

感谢翟凤潇同学的无私帮助和支持。翟凤潇同学是我本科同学，随后考入河南大学攻读研究生，期间我有幸和他又一起度过了一段难忘的岁月。翟凤潇同学现在在上海光学精密机械研究所攻读博士学位。他学业精湛，见解独到，在学术上颇有造诣，并给了我极大的帮助。我在河南大学所取得的一些成果，和他的支持和帮助相关。在此特别致谢。

最后要感谢我妻子陈明伟对我学习的理解和支持。三年以来，她默默的承担了家庭的重担，赡养老人，抚养小孩，为家庭付出了极大的心血。在这样的困境下，她仍然不断鼓励我进步，使我能够不断走出困境，顺利完成学业。

感谢所有关心、帮助我的人。祝愿他们幸福!