

镓原子集团结构的第一性原理 分子动力学研究*

龚新高 郑庆祺

中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031

1992 年 2 月 10 日收到

用第一性原理分子动力学方法和模拟退火技术研究了镓原子集团 ($n \leq 8$) 的平衡结构, 并与可得到的实验数据进行了比较. 随着原子数的增加, 发现在 $n = 5$ 时结构发生了从二维到三维的变化. 所有集团可看作为由镓分子和原子链两种结构单元所构成, 这两种结构单元分别出现在固相 α -Ga 和亚稳相 β -Ga 中.

PACC: 3640; 3120D

一、引 言

纳米材料是一种具有很多特殊物性的新型材料. 它的广泛应用前景引起了材料科学家的浓厚兴趣. 在过去的 10 年中, 随着人们对它的形成和一些性质的进一步认识, 在研究的广度和深度上都日益受到人们的重视. 迄今已发展成为一个重要的研究领域, 但是要从理论上妥善地阐明纳米材料所具有的与大块晶体材料很不相同的物性尚存在相当的距离. 这不但是因为人们对不存在长程平移周期性, 又不同于通常的非晶态的纳米材料尚缺乏合适的理论描述方法, 而且认识构成纳米材料的小颗粒的特征的也远不如晶体那样深刻. 而只有对于小颗粒的特征有了足够的认识才有可能使人们更深入地了解纳米材料.

研究小颗粒的原子和电子结构是需要同时解决两个互相联系又互为因果关系的很复杂的问题, 从能量的观点来看, 求解 $T = 0\text{K}$ 的基态实际上是一个对体系总能量求最小值的问题, 该总能量 $E[\{\mathbf{R}_i\}, \{\psi_i\}]$ 是原子坐标和电子波函数的泛函, 往往具有很复杂的形式, 可能有很多极小值存在, 从中要找出能量最小值的计算量是相当大的. 在以往的小颗粒结构研究中, 往往采用量子化学的方法^[1], 或利用固体物理学中的布洛赫波的方法^[2], 在这些方法中, 都首先对小颗粒假设一些特殊的较高对称性的几何构形, 然后求解电子基态, 根据所得的电荷密度计算对应的原子结构的总能, 按物理的考虑改变原子位置, 例如沿着一些高对称轴方向改变原子的坐标来寻找能量最小值. 这样做至少有两个缺点, 第一, 结果可能依赖于最初对结构的假设; 第二, 对于有时偏离高对称性的小的畸

* 中国科学院院长基金和中国科学院 LWTZ-1289 经费部分资助的课题.

变能导致能量变低的可能性常很容易被遗漏,而这种畸变又常常在小原子集团中发生,如 Jahn-Teller 效应就是典型的例子之一. 本文的目的是试图从理论上精确计算镓原子集团的稳定结构. 为了克服上述的困难,采用计算凝聚态物理学中最新成果之一: 第一性原理分子动力学方法^[3]和模拟退火^[4]技术.

作者已经成功地用这种办法研究了固体镓^[5]和液态镓^[6]的原子和电子结构,找到了固体镓和液态镓的一些奇异物性的原因. 在固体镓中,有很多相存在,其中 α -Ga 是最稳定的相. 在 α -Ga 中,每个原子只有一个最近邻,在最近邻之间有一很强的共价键,而次近邻之间为金属键,从而发现了在常温常压下共价键与金属键的共存,这种两种键共存的现象实验上以前只在高压碘中曾经观察到. β -Ga 是很容易出现的亚稳相,它的结构由沿 z 轴方向 zig-zag chain 所构成^[7],每个原子有两个最近邻,夹角为 72° . 实际上,在高温的液态镓中,由共价键结合的双原子分子仍存在,并且有少量多原子链,在键角分布函数中仍发现在 72° 处有一峰^[8].

二、第一性原理分子动力学方法

在密度泛函理论中,体系的总能量可写成如下形式:

$$E_{\text{tot}} = T[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \sum_{i < j} \frac{z_i z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (1)$$

式中 $n(\mathbf{r})$ 为电荷密度, $T[n(\mathbf{r})]$ 为自由电子气的动能, V_{ext} 为外场, E_{xc} 为交换相关能, z_i 为核电荷. Kohn-Sham 假设体系的电荷密度具有如下形式:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} f_i \phi_i^* \mathbf{r} \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2)$$

式中 ϕ_i 为电子的波函数, f_i 为轨道占有数,通过对方程(1)施加稳定条件 $\delta E_{\text{tot}} = 0$, 将求解方程(1)的复杂问题转化为求解著名的 Kohn-Sham 方程^[9]

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i. \quad (3)$$

由于算符 V_{eff} 是本征函数 ϕ_i 的函数, 方程(3)需自洽求解. 引入一组基函数 $\{\phi_j\}$, 将轨道 ϕ_i 用基函数展开

$$\phi_i = \sum_j C_{ij} \phi_j. \quad (4)$$

将(4)式代入(3)式可得到矩阵方程

$$(H - \varepsilon S)C = 0, \quad H_{ij} = \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}} \right| \phi_j \right\rangle, \quad S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle. \quad (5)$$

通过自洽求解矩阵方程(5)可得体系的基态电荷密度 $n(\mathbf{r})$, 从而通过(1)式可计算体系的总能量 E_{tot} . 这种方法已成功地应用在能带理论,量子化学等方法中,但是当体系变

得较大时, $\{\phi_i\}$ 的维数很快地增大, 矩阵方程 (4) 的维数将变得很大. 特别是在得到广泛应用的平面波方法中. 平面波被用来作为基函数 $\{\phi_i\}$, 在大原胞计算中, 平面波个数可达 10^4 数量级, 因此矩阵的维数在 $N \sim 10^4$ 数量级, 求解矩阵方程所需的操作为 $O(N^3)$, 这在今天所具有的巨型计算机前也显得过于庞大. 而实际上在大多数情况下人们并不需要该矩阵包含的所有信息, 而只需部分本征矢量和部分本征值, 因为电荷密度 $n(r)$ 只与占有态有关, 并且绝大多数物理性质和现象只与 Fermi 能附近的态有关. 所以在 Kohn-Sham 方程中远高于 Fermi 能级的本征矢和本征值, 并不很感兴趣.

为了有效地解决在较大系统中求能量极小以及有限温度下精确描述离子的运动, Car-Parrinello 发展了第一性原理分子动力学方法^[3], 在该方法中引入了一个普遍的拉格朗日函数

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & \frac{1}{2} \mu \sum_i |\dot{\phi}_i|^2 + \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{R}_i^2 - E[\{\phi_i\}, \{R_i\}] \\ & + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}), \end{aligned} \quad (6)$$

式中 μ 为电子的虚拟质量; M_i 为离子的质量; R_i 为离子坐标; E 为电子离子相互作用能, 它由第一式决定; (6) 式等号右端最后一项为保证 ϕ_i 正交而引入的拉格朗日乘子.

根据正则运动方程, 从方程 (4) 可以得到电子和离子的运动方程

$$\mu \ddot{\phi}_i = - \frac{\delta E}{\delta \phi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j, \quad (7)$$

$$M_i \ddot{R}_i = - \frac{\delta E}{\delta R_i}. \quad (8)$$

方程 (7) 是描述电子运动的方程, 容易证明当 ϕ_i 为零时, 方程 (7) 即为熟知的 Kohn-Sham 方程, 因此可利用方程 (7) 来求解电子的基态时无需再求解庞大的矩阵方程 (5), 即对 M 个占据轨道采用迭代方法求解波函数, 直到 ϕ_i 为零为止, 而一次迭代所需的操作为 $O(NM^2)$, 当 $N \gg M$ 时, $O(NM^2)$ 远小于求解矩阵方程的操作数 $O(N^3)$. 在固定的离子组态下, 求解电子基态的迭代方法很多. 但在研究离子的动力学行为, 采用 Verlet 算法^[10]. 对于半导体系统, 将随机数作为最开始的试探波函数, 只需十来次迭代就能使得 $\phi_i = 0$, 其迭代次数与矩阵对角化方法中的循环次数相差不多, 所以该方法为一有效的办法.

根据文献[5], 一旦找到电子的基态后, 只要适当地选取电子的虚拟质量 μ 和时间步长 Δt , 当离子按方程 (8) 运动时, 方程 (7) 保证电子在 Born-Oppenheimer 能量附近作微小的振动. 由于在方程 (8) 中, 离子所受的力是系统中总能量的梯度, 它在局域密度近似下是正确的, 它完全避免了经典分子动力学方法中离子之间相互作用力依赖于势的预先选取的缺点, 因而 (7), (8) 式能够精确描述离子的运动.

采用非局域的赝势来描述芯态电子与价态电子的相互作用^[11]

$$\hat{V}_{nl} = \sum_l V_l |l\rangle, \quad (9)$$

式中 V_{nl} 为体系的总赝势, V_l 为角动量 l 有关的部分, 在计算中实际上无法对所有 l

求和, 考虑到对较大的 l , V_l 对体系的影响不大, 所以做如下近似处理是合理的:

$$\begin{aligned}\hat{V}_{nl} &\approx V_0|0\rangle + V_1|1\rangle + \cdots + V_{l_{\max}} \sum_{l_{\max}}^{\infty} |l\rangle \\ &= V_{l_{\max}} + \Delta V_0|0\rangle + \Delta V_1|1\rangle + \cdots,\end{aligned}\quad (10)$$

$$\Delta V_l = V_l - V_{l_{\max}}. \quad (11)$$

式中 l_{\max} 的选取比较任意, 但 l_{\max} 越大, 计算量就越大, 但太小又不能满足计算要求, 因此选择能满足精度要求的最小 l_{\max} 要经过试验, 实际上往往取 l_{\max} 为 1 或 2 即可, 表 1 列出不同的 l_{\max} 对固体 α -Ga 的晶格常数和体积弹性模量的计算结果。结果表明 $l_{\max} = 2$ (即 S, P Non-locality) 是必须的。

在计算中, 电子波函数用平面波展开

$$\phi_{ik}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{ik}^{\mathbf{G}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}). \quad (12)$$

由于计算机的容量限制, 根据不同的研究对象, 需要对 G 进行截断。在实际计算中选择 G 的截断 G_{cut} 时要做大量的试验性计算。在很大程度上 G_{cut} 的大小依赖于赝势的平缓程度, 最近出现的超软 (super-soft) 赝势^[12]大大减小了 G_{cut} , 而仍可获得较高的精度。在图 1 中是采用不同的 G_{cut} 对镓分子的计算结果, 可以很清楚地看出, 镓分子的总能量在 $E_{\text{cut}} = 14\text{Ry}$ ($0.5 G_{\text{cut}}^2 = E_{\text{cut}}$) 就收敛好了。在表 1 中列出两种不同的 E_{cut} 对 α -Ga 的点阵常数 a 和体积弹性模量的计算值, 可以看出对 α -Ga, 在 $E_{\text{cut}} = 10\text{Ry}$ 时, 晶格常数就已经收敛好了, 但是只有当 $E_{\text{cut}} = 14\text{Ry}$ 时, 计算所得的体积弹性模量才与实验基本相符, 所以根据对镓分子和 α -Ga 的试验结果, 在后面的计算中取 $E_{\text{cut}} = 14\text{Ry}$ 。本文采用了 Perdew 和 Zunger 的数值局域密度近似^[13]来计算 (1) 式中的 $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ 。

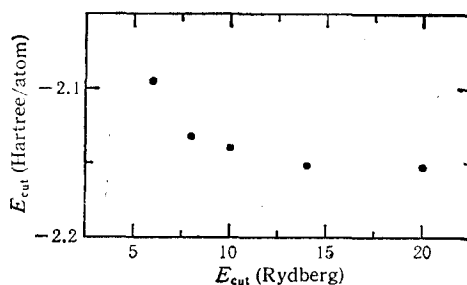


图 1 镓分子的总能量随 E_{cut} 的变化

表 1 不同 E_{cut} 下 α -Ga 的点阵常数和体积弹性模量

$E_{\text{cut}}(\text{Ry})$	晶格常数(a.u)			体积模量 (Mbar)		
	S-NL	SP-NL	实验	S-NL	SP-NL	实验
10.0	7.95	8.32	8.52	0.524	0.79	0.568
14	7.95	8.30		0.496	0.66	

三、结果与讨论

$\text{Ga}_1 \sim \text{Ga}_8$ 原子集团平衡稳定结构如图 2 所示。有关镓的原子集团的实验不很多。

Obristen 等人^[4]研究了半导体 Ga_xAs_y 的小颗粒,但他们观察到大部分是砷化镓分子和砷分子,只有较少的镓分子,这表明镓分子不象砷化镓和砷分子那样结合得紧密.热力学研究表明结合能为 1.4 eV.本文赝势计算得到的结合能为 1.0 eV,这与其他的理论结果一致^[5].平衡距离为 4.35 au,与 $\alpha\text{-Ga}$ 中的 $\text{Ga}-\text{Ga}$ 键相比,减小约 0.4 au,但没有实验结果与之比较.在约 500 K 的温度下,仔细观察了镓分子的振动行为,发现基本上仍属于简谐振动,计算所得振动频率为 230 cm^{-1} ,实验结果为 180 cm^{-1} ^[5],考虑到局域密度近似(LDA)总是估高了力常数,计算结果与实验基本是一致的.

计算所得的 Ga_3 的平衡结构为一等腰三角形,其底边角度为 59.5° ,短边为 4.52 au.为了比较,还计算了 3 个原子排成一条链的结构,以及等边三角形的结构,发现链结构的能量最高,比退火所得等腰三角形的结构高出 0.41 eV/atom,具有高对称性的等边三角

形结构在 $d_0 = 4.46\text{ au}$ 时具有能量最小值,其能量仍比等腰三角形结构高出 0.11 eV/atom. 这表明从 2 个原子到 3 个原子,其结构在维数上发生了变化,从一维变到二维. 并且不象其他原子一样, Ga_3 原子集团在能量上不适宜每个原子都具有最大的近邻,这种倾向在较大的原子集团中仍然存在,直至最后形成固体 $\alpha\text{-Ga}$, 仍保持着每个原子只有一个最近邻. 而很多其它元素的三原子集团,其结构为等边三角形. Ga_4 的结构很象一个长方形,但有很小的畸变,基本上它仍然是在一个平面上,这一点与最近关于 Al_4 ^[6]的结果类似,只不过 Al_4 的结构为菱形. Ga_4 的这一结构可以看作是是由两个共价键连接的分子所组成的,分子之内的原子距离比分子之间的原子距离要小得多,为比较二维和三维的 Ga_4 结构的能量,计算了由 4 个原子组成正四面体的结构,发现其能量要比退火所得的平面构形的能量高 0.285 eV/atom,而正方形结构的能量高 0.072 eV/Atom. 正四面体结构的能量最高,这与 Al 原子集团一样. 这是正四面体有三个最近邻的原因,正方形结构原子只有两个近邻,而通过模拟退火的结构

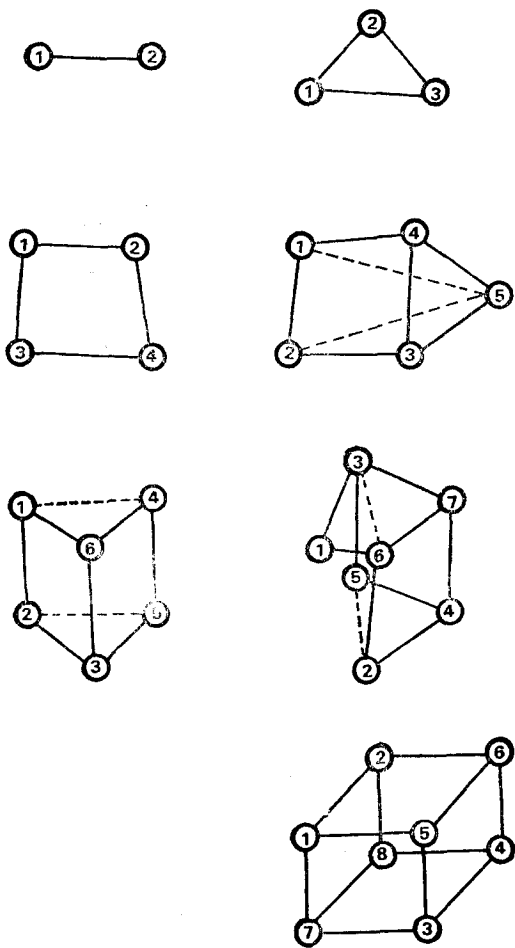


图 2 镓原子集团结构示意图 ($2 \leq n \leq 8$)

原子只有一个最近邻.

Ga_5 的结构比较复杂. 它不再是一个平面结构,而变成了一个三维构形. 为近似地

看出从二维到三维能量的变化, 计算了一个二维正五边形的结构, 结果发现能量要高 0.20 eV/atom. 仔细观察 Ga_5 的结构是有趣的, 原子 1, 5, 2, 3 与 Ga_4 的结构很相似, 基本上处在一个平面上 (内角和等于 359°), 也是由两个分子组成, $d_{1-4} = 4.47 \text{ au}$, $d_{2-3} = 4.46 \text{ au}$. 当在 Ga_4 上增加一个原子时, 就粘在已结合好的 Ga_4 上. 第 5 个原子的最近邻 (原子 3) 距离为 4.49 au, 次之为 4.80 au, 所以 Ga_5 的结构可以认为是 $\text{Ga}_4 + \text{Ga}$, 由于 d_{2-3} 和 d_{3-5} 很相近, 因此 Ga_5 可以看作作为一个分子 (1—4) 和一个 3 原子链组成.

Ga_6 中形成了一个对称性较高的结构, 整个结构可以看成是两个矩形 (角度误差小于 1.5°) 拼接而成, 之间夹角为 75° (或者说一个菱柱). 将 Ga_5 与 Ga_6 比较, 由于 Ga_6 比 Ga_5 多了一个原子, 所以形成了两条 3 原子链, 如图 2 所示, 链中原子的最近邻距离为 4.57 au, 而两条原子链中间原子之间距离为 4.74 au, 其链中夹角为 75° , 与固态亚稳相 $\beta\text{-Ga}$ 链中夹角 72° 相近.

Ga_7 与 Ga_5 一样, 有一个原子无法与其他原子形成分子对, 因此如图 2 中所示, 第一个原子粘在由 2—4—5—6—7—3 组成的、与 Ga_6 很相象的原子集团中, 与它最靠近的原子也在 4.77 au 处, 远大于 4.5 au 分子之间距离, 尽管该原子与其他原子相距比较远, 但仔细分析原子 5—3—1—6—2 所构成的链是很有意思的, $\alpha(5-3-1) = 70.9^\circ$, $\alpha(316) = 75.4^\circ$, $\alpha(162) = 69.9^\circ$, 这些角度都与 $\beta\text{-Ga}$ 的链中夹角 72° 很相近.

Ga_8 原子集团是一个具有高对称的原子集团, 刚好组成一个平行六面体, 其中四条棱刚好由个 Ga_2 分子组成, 其长度为 4.52 au, 而连接各分子的棱的长度为 4.90 au, 顶面和底面为菱形, 两个角度分别为 60° 和 120° (误差为 $\leq 0.5^\circ$). 在这一原子集团中, 充分体现了 Ga 喜欢形成分子对.

各原子集团的结合能如图 3 所示, 结合能都是单调下降的, 但与计算所得的大块 $\alpha\text{-Ga}$ 相比还有较大的差别. 为了得到 Ga 原子集团的丰度, 计算了

$$\Delta(n) = -E(n+1) - E(n-1) + 2E(n),$$

其中 $E(n)$ 为 n 个原子集团的总能量, 实际上 $\Delta(n)$ 就是 $E(n)$ 的二次导数, 图 4 为

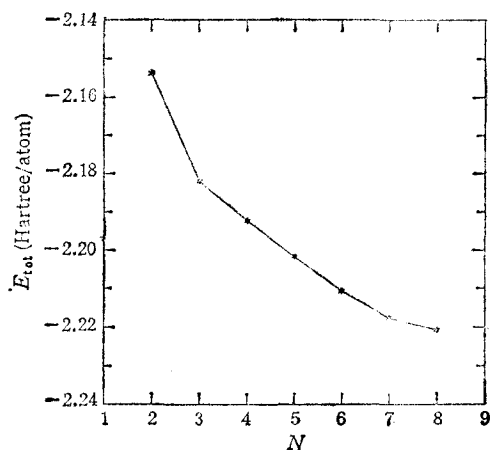


图 3 原子集团的总能量 E_{tot} 随原子数 N 的变化

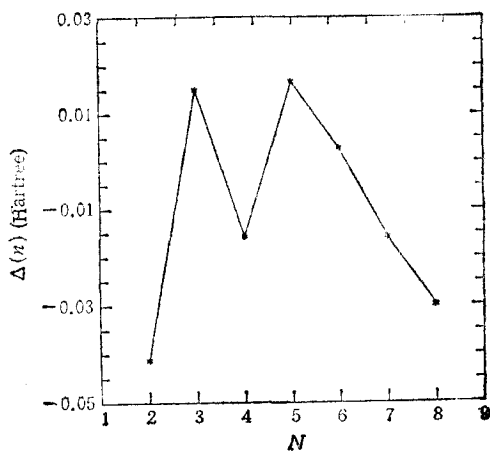


图 4 总能量的二阶导数 $\Delta(n)$ 随原子数 N 的变化

$\Delta(n)$ 的计算结果, 可以看到在 $n=4$ 时有一个极小值, 这说明 $n=4$ 应该为 Ga 集团的“幻数”, 在 Ga_4 有 12 个电子, 不对应于凝胶模型中的满壳层, 这明显表示出了与碱金属不同的特性。

根据以上讨论, 尽管镓原子和铝原子的外层电子很相似, 但 $Ga_n (n \leq 8)$ 的结构与 Al_n 的结构有很大的差别, 实际上这种差别也充分反映在 Ga 的固相和 Al 的固相中, Al 稳定相 fcc 具有与自由电子很相似的行为, 而 Ga 的稳定相 α -Ga 在较大程度上偏移了自由电子理论, 而同时具有共价和金属性, 因而很多物理性质表现为奇异行为。在 Ga_n 原子集团中明显地看到了分子和链结构, 而前者在固体稳定相 α -Ga 存在, 后者是亚稳相 β -Ga 中结构组成单元, 由于 Ga 原子本身的电子结构决定这两种结构单元在能量上的相近, 因而确定了固体 Ga 和液态的复杂性。

综上所述, 本文利用了第一性原理分子动力学方法和模拟退火技术, 研究了 $Ga_n (n \leq 2-8)$ 的最稳定平衡结构, 发现其结构与一般的碱金属和 sp 体系元素的原子结构不同, 在 Ga 小原子集团中, 原子都喜欢形成分子或构成与 β -Ga 结构相似的链, 这一特性一直保留到固体甚至高温液体中。

- [1] Quantum chemistry: The development of ab-initio Methods in Molecular Electronic Structure (Oxford ceuiv. Press, London and New York, 1984).
- [2] J. L. Martins, J. Buttet and R. Car, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 1804; A. Cleland and M. L. Cohen, *Solid State Commun.*, **55**(1985), 35.
- [3] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 2471.
- [4] S. Kirkpatrick, G. D. Gelatt, Jr. and M. P. Vecchi, *Science*, **220**(1983), 671.
- [5] X. G. Gong, G. Chiranello, M. Parrinello, E. Tosatti, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 14277 (RC).
- [6] X. G. Gong, G. Chirarotti, M. Parrinello, E. Tosatti, Preprint and Submitted to *Phys. Rev. Lett.*
- [7] L. Bosio, A. Ckfrain, H. Curien, A. Rimsky, *Acta Crystallogr.*, **B25**(1969), 995.
- [8] X. G. Gong *et al.*, to be published.
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**(1965), A1133.
- [10] L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159**(1967), 98.
- [11] R. Stumpf, X. Goncez, and M. Schieffer, unpublished.
- [12] D. Vanderbilt, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 7892.
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 5048.
- [14] O'Brien, Y. Lin, Q. Zhang, J. R. Heath, F. K. Tittel, R. F. Curl and R. E. Smally, *J. Chem. Phys.*, **84**(1986), 4074.
- [15] K. Balasubramanian, *J. Chem.*, **90**(1986), 6786.
- [16] R. O. Jones, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 224.

***AB-INITIO* MOLECULAR DYNAMICS STUDIES ON GALLIUM CLUSTERS**

GONG XIN-GAO ZHENG QING-QI

Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei 230031

(Received 10 February 1992)

ABSTRACT

The *ab-initio* molecular dynamics method and simulated annealing technique have been used to study the structural properties of small gallium clusters. We have found a transition from planar to nonplanar structure at $n=5$. Ga_2 molecule and zig-zag chain are building blocks of gallium clusters.

PACC:3640; 3120D