

多体展开势能函数在碳族元素原子簇研究中的应用

III. 锗原子簇的结构和相对稳定性

李思殿

(运城高等专科学校化学系 运城 044000)

摘要 基于从晶体锗确立的多体展开势能函数, 本文通过坐标完全优化, 发现小的锗原子簇分子 ($\text{Ge}_2 \sim \text{Ge}_{14}$) 倾向于形成密堆积结构, 表面原子分布以蝶形四元环 (D_{2d}) 为主; 常见立方晶体“微观晶体碎片”的分层优化结果表明, 在 $\text{Ge}_{15} \sim \text{Ge}_{100}$ 范围内, 多数壳层的原子到分子中心的距离均受到压缩, 且以畸变的简单立方、面心立方及体心立方较为稳定; 在这些畸变密堆积结构中, 表面原子向内压缩最为严重, 使整个分子趋于球形化. 较为开放的金刚石类层状原子簇只有当所含原子数达数百以上时才可能相对更为稳定.

关键词 多体展开势能函数, 锗原子簇, 结构, 稳定性, 表面结构

气相中各种碳族元素的原子簇 X_n ($X = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) 的存在已为激光气化、电弧放电及飞行时间质谱技术所证实^[1]. 但除近年来分离出来的宏观量 C_{60} 及 C_{70} ^[2] 以外, 多数原子簇分子只能在极端条件下形成和存在, 在目前阶段从实验上研究其结构和性质尚有困难. 理论上, 则由于对大的原子簇, 尤其是重元素的原子簇, 难以施行从头计算, 半经验方法仍然是广泛使用的研究手段. 本系列工作是从原子晶体 (金刚石, Si, Ge 及 $\alpha\text{-Sn}$ 等) 优化确立的多体展开势能函数^[3] 用于研究相应元素原子簇的结构和稳定性^[4,5], 并着手预测表面和缺陷性质, 取得有意义的结果. 作为该系列工作的一部分, 本文继续报道有关锗原子簇的结果. 实验中已观察到 $\text{Ge}_2 \sim \text{Ge}_{14}$ 的质谱^[1], MO-LCAO/SCF-CI 计算曾用于预测 $\text{Ge}_2 \sim \text{Ge}_7$ 的电子结构和能量^[6,7], 但相比之下, 有关锗原子簇的工作比对 C 和 Si 的研究要少得多; 而且电子结构计算中限定键长为一定值, 并非原子簇结构的完全优化, 因而其最终结果的对称性只能是近似的, 给出的能量顺序也并非完全正确^[1].

1 势能函数模型简介

Murrell 等^[8] 1990 年提出的适用于原子固体的多体展开势能函数实际上是体系能量的有效 2 体与 3 体展开:

$$V = \sum_{i>j} \sum V_{ij}^2 + \sum_{i>j} \sum_{k>j} V_{ijk}^3 \quad (1)$$

其中

1993年3月10日收到. 修改稿1993年6月30日收到. 本文系山西省回国留学基金资助项目. 第II报见物理化学学报, 1993, 9, 642.

$$V_{ij}^2 = D(1 + a_{2\rho})\exp(-a_{2\rho}), \quad \rho = (r_{ij} - r_e)/r_e \quad (2)$$

$$V_{ijk}^3 = DP(Q_1, Q_2, Q_3)\exp(-a_3 Q_1) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} P(Q_1, Q_2, Q_3) = & C_0 + C_1 Q_1 + C_2 Q_1^2 + C_3(Q_2^2 + Q_3^2) + C_4 Q_1^3 + C_5 Q_1(Q_2^2 + Q_3^2) \\ & + C_6(Q_3^3 - 3Q_3 Q_2^2) + C_7 Q_1^4 + C_8 Q_1^2(Q_2^2 + Q_3^2) \\ & + C_9(Q_2^2 + Q_3^2)^2 + C_{10} Q_1(Q_3^3 - 3Q_3 Q_2^2) \end{aligned} \quad (4)$$

式(1)~(3)中, i, j, k 代表体系中第 i, j, k 个原子, $[Q_1, Q_2, Q_3]$ 是位移矢量 $[\rho_1, \rho_2, \rho_3]$ 的置换变换:

$$\begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix} \quad (5)$$

模型参数 (D, r_e, a_2, a_3 及 $C_0 \sim C_{10}$) 通过模拟晶体的晶格常数、结合能、弹性常数及声子散射频率等实验结果优化确定^[3,8]. 本文所用的势能函数参数列于表 1. 对该模型的详细阐述请参见文献^[4,5,8].

表 1 锗的多体展开势能函数参数

a_2	6.50	C_0	2.986	C_4	-28.628	C_8	-99.248
a_3	6.50	C_1	-13.778	C_5	61.935	C_9	8.881
D/eV	2.330	C_2	29.843	C_6	-1.418	C_{10}	30.103
r_e/nm	0.2559	C_3	-14.291	C_7	33.565		

2 原子簇结构和能量的优化方案

原子簇 X_n 的势能面存在多重极小点, 并且自由变量数 $(3n-5)$ 随 n 的增大而急剧增加. 由于现行非线性优化过程只能确定与初始结构最相近的局部极小, 于是如何提高发现最优结构的几率便成为一个反复尝试和校验的过程. 为节省计算机时, 本工作根据原子簇的大小范围采取如下优化方案: 1) 对小的原子簇, 采用随机构造“分子片”的初始化方案 ($n < 15$), 即以完全随机的方式构造初始结构 (调用 RAN2^[9]), 然后以 $3n-5$ 个坐标为自由变量进行完全优化 (采用 DFP 变尺度最优化方法). 采用这一优化方案验证了我们原来已完成的工作^[4,5], 确定了 $\text{Ge}_2 \sim \text{Ge}_{15}$ 的最优能量结构, 并以 Monte Carlo 方法加以验证^[4], 所得结果完全相同, 但本方案更快更准确; 2) 对部分介于 $n = 15 \sim 30$ 的原子簇, 则采用“微观晶体碎片”初始化方案, 即以常见晶体结构 (金刚石 dia, 简单立方 sc, 体心立方 bcc 及面心立方 fcc) 中任一原子为中心, 按距中心原子的距离由近及远形成原子簇 X_n 的初始结构, 如 dia $\text{Ge}_{29}(1:4:12:12)$ 表示该初始结构除中心原子外各层原子数依次为 4, 12, 12, 而 sc $\text{Ge}_{27}(1:6:12:8)$ 是一立方体 (见图 1). 对此范围内的部分稳定结构本文进行了如方案 1) 的坐标完全优化; 对其余在晶体中相应于满壳层原子分布的核构型进行了分层优化, 即允许初始结构中为中心原子等距离的、位于同一球面上的所

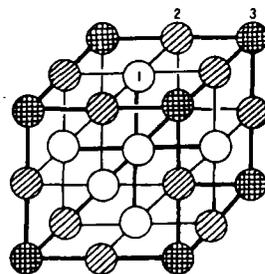


图 1 简单立方 Ge_{27} 的初始结构 (1:6:12:8)

有原子按同一半径自由伸缩, 甚至交错, 但相对角向分布不发生变化; 3) 对更大的分子簇 ($n > 30$), 由于计算量太大, 只进行了分层优化. 从 Si_n 和 Sn_n [4,5] 的情形来看, 大原子簇的分层优化与坐标完全优化结果在能量上相差不大, 且后者在许多情形下仍然给出层状结构 (当然有畸变), 表明大原子簇在结构上向晶体趋近.

3 锗原子簇的结构和稳定性

将固态势能函数应用于原子簇研究, 有两点需要说明: 1) 固态势能函数本身不具有电子态内禀性质, 因而不能期望该方法所预测的结果与电子结构计算具有严格的量子态对应性; 2) 固态势能函数可能产生对 Jahn-Teller 效应不稳定的高对称性结构. 以上两点的影 响将随体系所含原子数的增多及态分布的进一步密集而减弱; 同时由于空间阻碍增大, Jahn-Teller 效应将仅限于表面原子分布. 以下对 $\text{Ge}_2 \sim \text{Ge}_{10}$ 的讨论, 主要目的是探讨原子簇结构间的衍生关系, 以期为大原子簇的结构和表面研究提供信息; 同时也将与可比较电子结构计算的结果 [6,7] 进行对照, 以示所得结果的合理性.

表 2 列举了 $\text{Ge}_2 \sim \text{Ge}_{10}$ 的低能量构型, 图 2 表明相应稳定结构间的衍生关系. 本文求得

表 2 $\text{Ge}_2 \sim \text{Ge}_{10}$ 的部分低能量构型

Ge_n	结构	对称性	键长 r / nm	结合能 E_a / eV
Ge_2	直线	$D_{\infty h}$	0.256	1.16 (g) ^a
Ge_3	等腰三角形	C_{2v}	0.272, 0.311	1.66 (g)
	正三角形	D_{3h}	0.284	1.66 (l) ^b
	直线	$D_{\infty h}$	0.262	1.43 (n) ^c
Ge_4	蝶形环 I	D_{2d}	0.265	2.24 (g)
	正四面体	T_d	0.291	2.13 (n)
	畸变四面体	C_{2v}	0.274, 0.301	2.14 (l)
Ge_5	三角双锥 II	D_{3h}	0.270(1-2), 0.347(2-2')	2.58 (g)
			0.360(1-1')	
	平面正五边形	D_{5h}	0.256	2.18 (n)
Ge_6	四角锥形	C_{4v}	0.288	2.35 (n)
	III	D_{2d}	0.267(1-2), 0.273(2-2')	2.80 (g)
			0.350(1-2'), 0.358(1-1')	
Ge_7	正八面体	O_h	0.292	2.66 (n)
	三棱柱	D_{3h}	0.279	2.50 (n)
	IV	C_{2v}	0.273(1-2), 0.265(1-5) 0.275(2-4), 0.272(4-5)	2.93 (g)
Ge_8	V	C_1	0.264(1-2, 4-8), 0.271(1-3, 4-5) 0.279(2-5, 3-8, 6-7, 3-5) 0.270(2-6, 7-8), 0.273(3-6, 5-7)	3.03 (l)
	立方体	O_h	0.264	3.07 (g)
	VI	C_2	0.276(1-2, 4-8), 0.276(1-9, 8-9) 0.273(1-3, 6-8), 0.272(1-4, 2-8) 0.269(2-7, 4-5), 0.264(3-5, 6-7) 0.278(5-9, 7-9)	3.10 (g)
Ge_9	锥面立方体	C_{4v}	0.263, 0.264, 0.265, 0.267	3.08 (l)
	VII	C_1	0.265(1-3, 2-6, 4-9, 5-7) 0.263(1-4, 1-5, 4-6, 5-6) 0.267(2-7, 2-9, 3-7, 3-9) 0.262, 0.265, 0.288, 0.263	3.14 (g)
Ge_{10}	笼状 Ge_{10}			3.11 (l)

a, g—能量最优结构; b, l—局部极小点; c, n—非极小点.

Ge₂ 的单原子结合能为 1.16eV, 与实测值 1.33eV^[1]及 MCSCF/FOCI 计算结果 1.15eV^[7]均较好吻合; 计算键长 ($r=0.256\text{nm}$) 比相应理论预测值 (0.244nm)^[7]略长. Ge₃ 有两个等能量异构体: 等腰三角形 (C_{2v}) 和正三角形 (D_{3h}), 其中 C_{2v} Ge₃ 与 MCSCF/FOCI 方法预测的基态构型相吻合. 优化过程还表明, 线性 Ge₃ 为不稳定结构, 进一步畸变为 D_{3h} Ge₃. Ge₄ 的最优构型为一轻微波折的四元蝶形环 I (D_{2d} , $r=0.265\text{nm}$, $\alpha\approx 84^\circ$), 比电子结构计算预测的平面菱形 Ge₄^[6](D_{2h} , $r\approx 0.266\text{nm}$) 对称性略低, 但两者键长非常接近; Ge₄ 的次稳定结构为一畸变的四面体 (C_{2v}). 蝶形四元环稳定结构在 Ge₄~Ge₁₀ 的最优结构中得到保持 (参见图 2). 如在 D_{2d} Ge₄ 的对角线上增加一个二配位的桥原子, 便形成三角双锥 Ge₅(II, D_{3h}), 它

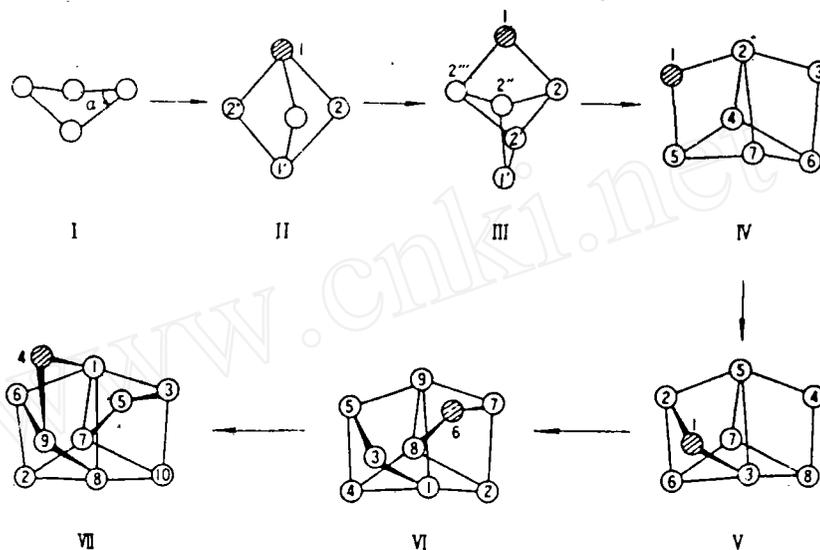


图 2 Ge₄~Ge₁₀ 的稳定结构及其衍生关系: 依次增加一个二配位桥原子, 表面增加一个四元蝶形环

是 Ge₅ 的最稳定结构. 值得注意的是, 与正三角双锥 (即所有棱长相等) 相比, 这一结构在径向严重压缩 ($r_{1-1'}=0.360\text{nm}$), 而赤道原子间并非成键 ($r_{2-2'}=0.347\text{nm}$). MO-LCAO/SCF-CI 方法预测四角锥 Ge₅(C_{4v}) 比三角双锥结构更稳定^[1], 显然是由于其优化过程中限定键长为一定值所导出的一个错误能量顺序; 但本文优化过程对键长、键角不加任何限制, 我们对 Ge₂~Ge₅ 所得到的结果与从头计算方法为 Si₂~Si₅^[1]所预测的结构很好吻合. 在 D_{3h} Ge₅ 的任一对赤道原子间再增加一个二配位的桥原子, 便形成 Ge₆ 的最稳定结构 III (D_{2d}). 电子结构计算预测 Ge₆ 具有更低对称性 (C_{2v})^[6], 它是 D_{2d} Ge₆ 进一步发生准 Jahn-Teller 畸变的结果^[4], 但两者的键长和能量均很接近. 在 D_{2d} Ge₆ 的任一四元蝶形环上再增加一个二配位的桥原子, 便形成结构 IV (C_{2v}), 它是 Ge₇ 的最优结构, 这一结构首次出现四配位原子. 对 Ge₈~Ge₁₀ 结果的详细讨论此处从略, 但以上结构衍生关系仍然得到保持, 即依次增加一个二配位的桥原子, 表面增加一个四元蝶形环. 立方体 Ge₈(O_h) 的高度稳定性显然也与其表面四元环的形成有关. Ge₉ 有三个四配位原子, Ge₁₀ 首次出现五配位原子. 因为金刚石结构中只含有六元环和最大配位数为 4 的原子, 以上小原子簇显然采取了更为密集的堆积形式. 对所含原子数大于 10 的原子簇, 有待于借助分子图形软件进一步研究其详细结构.

在 Ge₅~Ge₃₁ 范围内壳层结构 (dia, sc, bcc 及 fcc) 的分层优化结果示于表 3. 其中相对半

表3 Ge₅~Ge₈₁层状原子簇的优化半径

	$N_a^{a)}$	结 构	层半径 $R(i) / \text{nm}$	相对半径 $a(i)^{b)}$	$E_a / \text{eV}^{c)}$
sc	7	1 : 6	0.263	0.95	1.91
	19	1 : 6 : 12	0.278, 0.371	1.00, 0.95	3.05
	27	1 : 6 : 12 : 8	0.272, 0.380, 0.460	0.98, 0.97, 0.96	3.53
	33	1 : 6 : 12 : 8 : 6	0.273, 0.387, 0.456, 0.527	0.99, 0.99, 0.95, 0.95	3.24
	57	1 : 6 : 12 : 8 : 6 : 24	0.269, 0.388, 0.463, 0.543, 0.597	0.97, 0.99, 0.97, 0.98, 0.96	3.29
	81	1 : 6 : 12 : 8 : 6 : 24 : 24	0.274, 0.392, 0.484, 0.539, 0.604, 0.659	0.99, 1.00, 1.01, 0.97, 0.97, 0.97	3.63
bcc	9	1 : 8	0.280	0.94	2.25
	15	1 : 8 : 6	0.297, 0.319	0.99, 0.92	3.29
	27	1 : 8 : 6 : 12	0.307, 0.335, 0.460	1.03, 0.97, 0.94	3.19
	51	1 : 8 : 6 : 12 : 24	0.306, 0.343, 0.489, 0.550	1.02, 0.99, 1.00, 0.96	3.43
	59	1 : 8 : 6 : 12 : 24 : 8	0.298, 0.360, 0.490, 0.558, 0.574	1.00, 1.04, 1.00, 0.97, 0.96	3.55
fcc	13	1 : 12	0.298	0.96	3.00
	19	1 : 12 : 6	0.306, 0.406	0.98, 0.92	3.25
	43	1 : 12 : 6 : 24	0.327, 0.445, 0.519	1.05, 1.01, 0.96	3.28
	55	1 : 12 : 6 : 24 : 12	0.310, 0.434, 0.528, 0.597	0.99, 0.99, 0.98, 0.96	3.35
dia	5	1 : 4	0.261	1.07	1.60
	17	1 : 4 : 12	0.256, 0.411	1.04, 1.03	2.03
	29	1 : 4 : 12 : 12	0.241, 0.409, 0.476	0.98, 1.02, 1.02	2.93
	35	1 : 4 : 12 : 12 : 6	0.241, 0.406, 0.481, 5.82	0.98, 1.01, 1.02, 1.03	3.06
	47	1 : 4 : 12 : 12 : 6 : 12	0.237, 0.393, 0.490, 0.577, 0.610	0.97, 0.98, 1.04, 1.02, 0.99	2.85

a) N_a = 原子数; b) $a(i) = R(i)$ (原子簇) / $R(i)$ (相应晶体), i 代表第 i 层原子; c) E_a = 单原子平均结合能.

径 $a(i) = R(i)$ (原子簇) / $R(i)$ (相应晶体), 这里 $R_{sc} = 1.13R_{dia}$, $R_{bcc} = 1.22R_{dia}$, $R_{fcc} = 1.27R_{dia}$. 容易发现: 1) 优化的 sc, bcc 及 fcc 层状原子簇比同一原子数范围的金刚石结构更稳定, 因为在这些结构中原子配位数高于 4 (sc, bcc 及 fcc 的最大配位数分别为 6, 8, 12), 表面原子分布是四元环而非金刚石的六元环, 因而是更为密集的结构. 2) 多数壳层的半径被压缩 [$a(i) < 1$], 尤其是最外层原子向内压缩最为严重, 如 bcc Ge₁₅ 的最外层压缩率达 8%, 其它密堆积结构分子半径的压缩率平均为 4~6%. 由于外层原子内缩必然导致内层原子配位数提高, 外层原子悬空键减少, 使体系能量降低; 当然外层原子的嵌入也可能导致内层略为膨胀, 如由三层的 bcc Ge₂₇(1 : 8 : 6 : 12) 到四层的 bcc Ge₅₁(1 : 8 : 6 : 12 : 24), 由于第四层 24 个原子向内压缩, 第三层 12 个原子的膨胀率由 0.94 提高到 1.00. 3) sc 类 Ge₂₇ 是 Ge₅~Ge₅₇ 范围内最稳定的层状分子, 其结合能达 3.53eV, 与晶体锗的结合能 3.83eV^[1] 比较接近. 分析图 1 可知, 由于第三层 8 个配位数为 3 的顶角原子的加入, 第二层 12 个原子的配位数由 2 提高到 4, 因而这一初始结构比较稳定 (采用本文所用势能函数, 图 1 所示初始结构的结合能为 3.08eV); 分层优化后, 顶角原子进一步向内压缩 [$a(3) = 0.96$], 体系更接近于一球形, 能量上更为有利. 而第四层则是在图 1 立方体的面上增加 6 个单配位原子, 仅第一层 6 个原子的配位数由 5 提高到 6, 由于最外层原子高度不饱和, sc 类 Ge₃₃ 的稳定性反而不如 Ge₂₇ 好. 4) 较为开放的金刚石结构的结合能呈缓慢增大趋势, 由于金刚石结构是晶体锗的最稳定存在形式, 预计对含数百个原子的原子簇, 金刚石类层状结构将相对更为稳定, 并且在结合能上与晶体锗 ($E_a = 3.85\text{eV}$) 趋近. 这与硅原子簇^[4]及锡原子簇^[5]类似. 总的来说, 锗原子簇在结构上更接近于硅原子簇, 但键长略长, 结合能则相对较低, 这是由其势能函数本身所决定的.

参考文献

- 1 Mandich, M. L.; Reents, W. D., Jr.; Bondybey, V. E., "Atomic and Molecular Clusters, Studies in Physical and Theoretical Chemistry", Vol. 68, ed. by Bernstein, E. R., Elsevier, Amsterdam, 1990, p. 277.
- 2 Kratschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R., *Nature (London)*, 1990, 347, 354.
- 3 Eggen, B. R.; Johnston, R. L.; Li, Si-dian; Murrell, J. N., *Mol. Phys.*, 1992, 76, 619.
- 4 Li, Si-dian; Johnston, R. L.; Murrell, J. N., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, 88, 1229.
- 5 李思殿; Johnston, R. L.; Murrell, J. N., *物理化学学报*, 1993, 9, 642.
- 6 Pacchioni, G.; Koutecky, J., *Chem. Phys.*, 1986, 84, 3301.
- 7 Balasubramanian, K., *J. Mol. Spectrosc.*, 1987, 123, 288.
- 8 Murrell, J. N.; Mottram, R. E., *Mol. Phys.*, 1990, 69, 571.
- 9 Press, W. H.; Flannery, B. P.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T., "Numerical Recipes", Cambridge University Press, Cambridge, 1990, p. 197.

Application of the Many-Body Expansion Potential Energy Functions to the Study of Group IV Atomic Microclusters

III. Structures and Stabilities of Germanium Microclusters

Li, Si-Dian

(Department of Chemistry, Yuncheng Advanced Training College, Shanxi, Yuncheng, 044000)

Abstract A many-body expansion potential energy function parameterised to the properties of solid germanium is used to study the structures and stabilities of germanium microclusters. Close-packed structures are found for small clusters ($\text{Ge}_2 \sim \text{Ge}_{14}$), consisting of exclusively four-membered butterfly rings. Shell optimization of the common cubic structures (diamond, sc, bcc, and fcc) indicates that the distorted sc, fcc, and bcc shell clusters with the out-most shells compressed most severely are more stable than diamond-type shell clusters and that diamond structures become more stable only for the clusters containing several hundreds of atoms.