

[研究简报]

硅锗混合团簇 Ge_mSi_n ($m+n=10$) 的非正交紧束缚模型研究

李思殿^{1,2} 金志浩¹

(1. 西安交通大学材料科学院, 西安 710049; 2. 太原师范学院化学系, 太原 030001)

关键词 Ge_mSi_n 混合团簇; 非正交紧束缚模型; 结构; 结合能

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2000)09-1468-02

Menon 等^[1]提出的非正交紧束缚模型(以下简称M-SNTB模型), 是基于 s 及 p 轨道的成键特征, 考虑了 sp^3 杂化轨道间的非正交性对成键的贡献, 将计算量置于常规计算手段可接受的范围之内, 更适用于对碳族元素如 C_{60} ^[2], Si_n ^[3] 及 Ge_n ^[4] 等微团簇的研究. 这些工作表明, M-SNTB法是一种可信度较高, 计算量适中的半经验方法. 本文结合Menon等^[1]为硅确定的模型参数及我们为锗确定的模型参数^[4], 探讨了硅锗混合微团簇 Ge_mSi_n 的结构和相对稳定性.

1 模型方法与结构优化方案

在M-SNTB模型中, X_n 体系总能量是占据轨道的电子能量 U_{el} , 排斥能 U_{rep} 及键数项 U_{bond} 之和:

$$U = U_{\text{el}} + U_{\text{rep}} + U_{\text{bond}} \quad (1)$$

式中,

$$U_{\text{el}} = \sum_k^{\text{occ}} \epsilon_k \quad (2)$$

$$U_{\text{rep}} = \sum_i \sum_{j>i} X(r_{ij}) = \sum_i \sum_{j>i} X_0 \exp[-\beta(r_{ij} - d_0)] \quad (3)$$

$$U_{\text{bond}} = -N (an_b/N + b); n_b = \sum_i \left[\exp\left(\frac{d_i - R_c}{\Delta}\right) + 1 \right]^{-1} \quad (4)$$

用式(2)计算轨道本征能量 ϵ_k 时考虑了两个 sp^3 杂化轨道间的非正交性对体系能量矩阵元的贡献^[1]. 本文计算中, 当核间距很小 ($r_{ij} < 0.8d_0$) 时, 在排斥项中增加了一个“硬墙” ($\exp[-50(r_{ij}/d_0 - 1)]$), 这一校正不影响最优结构的位置, 但可以有效地防止团簇结构“坍塌”^[4]. 优化确定的模型参数取自文献[1, 4].

结构优化方案参见文献[4]. 对本文处理的混合团簇 A_mB_n , 计算相同原子间互相作用 A-A 或 B-B 时取自身的参数, 而考虑不同种类原子间 A-B 相互作用时, 则取两种元素相应参数的平均值. 本文所有结果均用 Monte Carlo 方法进行验证, 未发现向更稳定结构的转变.

2 计算结果与讨论

Ge_mSi_n 的异构体数目极多, 图1列出 $S = m + n = 10$ 的部分低能量结构. $S = 4$ 时, Ge_mSi_n 为平面四边形结构(当对角原子相同时, 为菱形, D_{2h}); $S = 5$ 时, 为三角双锥(若三重轴上的两个原子相同, 腰上的3个原子也相同时, 则呈正三角双锥结构, D_{3h}); 当 $S = 6$ 时(如 Ge_2Si_4 及 Ge_3Si_3), 最稳定结构为一面戴帽的三角双锥(接近于 C_{2v} 几何对称性), 八面体结构则不稳定; $S = 7$ 是 $S = 6$ 结构的自然衍生, 即在 C_{2v} 结构中增加一个四配位原子成为五角双锥(当五重轴上的两个原子相同, 且腰上的5个原

收稿日期: 1999-08-01

基金项目: 山西省自然科学基金(批准号: 971017)及山西省回国留学人员基金资助

联系人简介: 李思殿(1959年出生), 男, 硕士, 教授, 从事结构和材料化学研究, 现为西安交通大学博士研究生

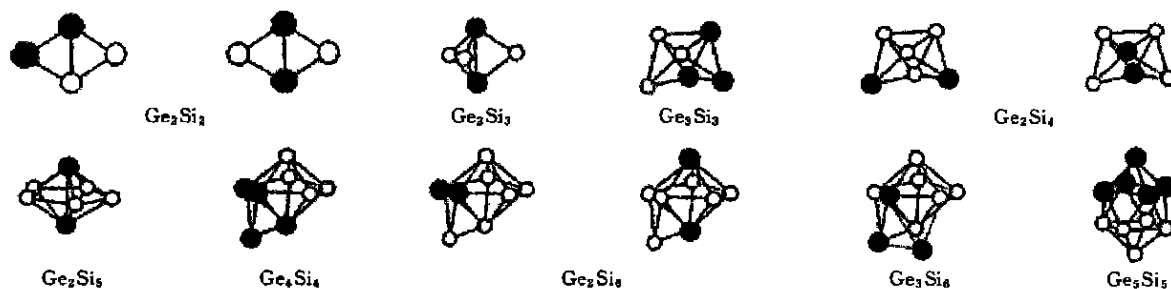


Fig 1 The low-energy structures of Ge_mSi_n ($S=m+n=10$)

Germanium atom; silicon atom.

子也相同时, 呈正五角双锥结构, D_{5h}); $S=8$ 是一个面戴帽的五角双锥, 是在 $S=7$ 五角双锥的一个面上增加一个三配位的原子形成的; $S=9$ 时则呈一双面邻位戴帽或间位戴帽结构; 当 $S=10$ (如 Ge_5Si_5) 时, 体系呈一畸变的双面戴帽的反四棱柱

本文结果表明: (1) 三角双锥及五角双锥是 Ge_mSi_n 结构中的稳定区域结构; (2) 由于锗、硅两种半导体元素在块体结构和团簇结构上均很相似, 混合团簇 Ge_mSi_n 与 Ge_s 及 Si_s 的结构在几何结构上也类似, 但由于元素种类替换, 分子结构的对称性降低, 键长则介于两种单一团簇相应键长之间; (3) 混合团簇的结合能介于相应元素的单一团簇的结合能之间(见表 1)。

Table 1 Comparison of the binding energy (E_b/eV) of Ge_mSi_n with the corresponding values of Si_n and Ge_s ($S=m+n$)

S	$\text{Ge}_s^{[4]}$	Ge_mSi_n	$\text{Si}_s^{[1]}$	S	$\text{Ge}_s^{[4]}$	Ge_mSi_n	$\text{Si}_s^{[1]}$
2	1.24	1.43	1.80	7	2.91	3.37	3.85
3	2.03	2.35	2.63	8	2.88	3.58	3.62
4	2.59	2.97	3.08	9	2.92	3.50	3.55
5	2.72	3.09	3.43	10	2.92	3.36	3.87
6	2.84	3.24	3.74				

参 考 文 献

- 1 Menon M., Subbaswamy K. R. Phys. Rev. [J], 1993, B47: 12 754—12 759
- 2 Menon M., Subbaswamy K. R. Phys. Rev.Lett. [J], 1991, 67: 3 487—3 490
- 3 Ordejon P., Lebedenko D., Menon M. Phys. Rev. [J], 1994, B50: 5 645—5 650
- 4 L I Si Dian, ZHA I Ji jun, WANG Guang-huo. Chemical Research in Chinese Universities [J], 1999, 15(1): 52—57

A Nonorthogonal Tight-binding Study of Silicon-Germanium Mixed Clusters Ge_mSi_n ($m+n=10$)

L I Si Dian^{1,2*}, J N Zhi-Hao¹

(1. College of Material Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
Department of Chemistry, Taiyuan Teachers' College, Taiyuan 030001, China)

Abstract The geometrical structures and binding energies of Ge_mSi_n mixed clusters ($s=m+n=10$) have been optimized based upon the nonorthogonal tight-binding scheme. Ge_mSi_n mixed clusters are found similar in structures with Si_n and Ge_m (but with lower symmetries) and the binding energies of the mixed clusters are between the corresponding values of the Si_n and Ge_m .

Keywords Ge_mSi_n mixed cluster; Nonorthogonal tight-binding scheme; Structures; Binding energies (Ed: F, X)