

碳团簇结构的紧束缚理论方法

曹洪亮¹, 刘玉真²

(1.常州教育学院,常州 213014)

(2.南京师范大学物理科学与技术学院,南京 210097)

[摘要] 利用紧束缚分子动力学模拟退火方法研究了碳团簇 C_n ($n = 2 \sim 8$) 的结构和能量,通过与前人工作结果的比较,发现本理论方法的结果与 *ab initio* 方法计算的结论相符.因此,用紧束缚分子动力学方法可对较大碳原子团簇进行计算.

[关键词] 碳团簇,紧束缚分子动力学,模拟退火

[中图分类号] O411.37; [文献标识码] A; [文章编号] 1001-4616(2001)04-0057-03

0 引言

原子团簇结构和性质的研究是当今物理学中的一个热门课题,团簇的空间尺度为 $10^{-10} \sim 10^{-8}$ m,其性质既不同于单个原子、分子,也不同于固体、液体,它不能用两者性质作简单线性外延或内插得到.因此,对于原子团簇结构和性质的深入理解,有助于从原子级别上解释诸如晶体生长、表面重构等物理现象.近年来,人们一直致力于用不同的理论方法计算碳原子团簇的结构,Raghavachari 等人曾采用了局域密度近似的 *ab initio* 方法研究了 $C_2 \sim C_8$ 的结构,所得结果与实验相当符合,但是该方法计算工作量巨大,很难精确计算包含 10 个以上原子的团簇的结构和性质.紧束缚分子动力学方法(TBMD)可利用实验和精确计算的某些结果对一些计算量巨大的矩阵元进行参数的简化,使计算量大大减少,而计算精度却依然很高.本文利用文献[1]所提出的关于碳的普适势参数,采用分子动力学模拟退火方法计算研究了 C_n ($n \leq 8$) 团簇的结构和能量,给出了各个碳原子团簇的基态结构以及结合能,所得结论与 *ab initio* 方法计算的结果符合得很好.

1 理论方法

在紧束缚分子动力学(TBMD)理论中,系统的总能量为:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{bs}} + E_{\text{rep}} \quad (1)$$

其中 E_{bs} 是全部电子态上电子能量本征值之和, E_{rep} 是短程排斥能.电子能量本征值可以通过求解紧束缚哈密顿量 H_{TB} 得到, H_{TB} 的非对角矩阵元部分由一组正交的 sp^3 双中心重叠积分参数 $h_{\alpha}(r)$ 组成,其中下标 α 代表 4 种可能的紧束缚重叠积分参数($ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$ 和 $pp\pi$);而对角元部分则相应于 s 、 p 电子的轨道能量 E_s 和 E_p .对于 E_{rep} ,采用如下的函数形式:

$$E_{\text{rep}} = \sum_i f_i \left[\sum_j \Phi(r_{ij}) \right] \quad (2)$$

其中 $\phi(r_{ij})$ 是原子 i 和原子 j 之间的对偶势, f 是一个以 $\sum_j \phi(r_{ij})$ 为自变量的四阶多项式,

$$f(x) = A_1x + A_2x^2 + A_3x^3 + A_4x^4 \quad (3)$$

所有的参数都可由参考文献 [1] 获得, 分子动力学采用 Verlet 算法进行. 我们对 C_n ($n \leq 8$) 的基态结构和能量进行了计算. 其中每个原子所受的力将通过能量表达式求导数而得到, 能量本征态通过对角化哈密顿矩阵求解. 整个分子动力学过程中都施加了原子电中性约束. 计算时, 首先让系统与一个温度为 2000K 的热浴接触, 然后将热浴的温度缓慢下降直到 10K 为止, 全部退火时间为 4.0 ps. 对于这样得到的结果, 再进行结构弛豫, 直至每个原子所受的力笛卡尔分量都小于 0.001 eV.

2 计算结果与讨论

2.1 碳原子团簇的结构性质

图 1 为由 TBMD 方法得到的 C_n ($n \leq 8$) 的团簇结构, 为使结构图清晰, 图上没有标出键长和键角. 我们将它与 ab initio 算法的结果进行了比较.

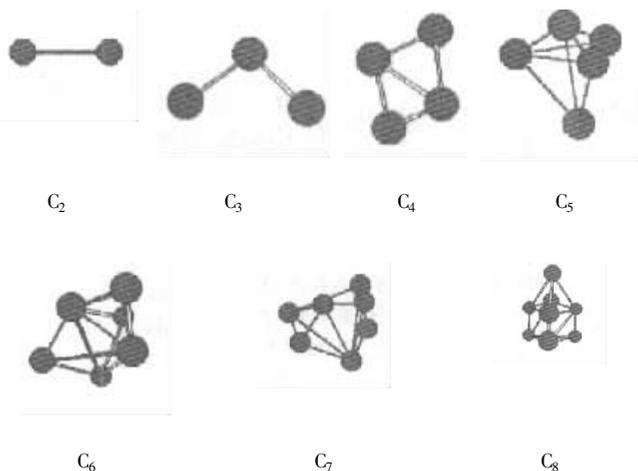


图 1 由 TBMD 方法得到的 C_n ($n \leq 8$) 的团簇结构

2.1.1 $C_2 \sim C_4$

C_2 键长为 1.401×10^{-10} m, 而 ab initio 方法的结果为 1.425×10^{-10} m^[2], 结果差异在 10% 以内.

C_3 : 得到的结构为等腰三角形, 键长为 1.36×10^{-10} m, 键角为 96.5° , 这与 ab initio 方法的结果 (1.37×10^{-10} m, 98°)^[1] 非常接近.

C_4 : 得到的结构为菱形, 其键长为 1.407×10^{-10} m, 键角 60° , 结果与 ab initio 方法的结果 (1.425×10^{-10} m, 61°)^[2] 也符合得很好.

由此可见, 我们采用的 TBMD 方法, 对研究 C_2 、 C_3 、 C_4 的结构是非常有效的.

2.1.2 $C_5 \sim C_8$

C_5 是底面为菱形的斜四棱锥, 其底面键长为 1.41×10^{-10} m, 键角 60° , 这与 C_4 团簇结构完全相同, 侧面键长介于 $1.38 \times 10^{-10} \sim 2.261 \times 10^{-10}$ m 之间, 这与 ab initio 方法的五边形^[1] 结构不相符. 值得注意的是, ab initio 算法对 C_5 团簇结构计算时, 并没有进行全局化的分子动力学退火计算, 其计算结果可能并非全局极小. 我们所得的 C_5 团簇结构可看成是在稳定的 C_4 菱形

结构上冠以 1 个碳原子.

C_6 是底面为菱形,空间有两个碳原子的双冠四棱锥,菱形结构与 C_4 团簇结构完全相同,侧面键长介于 $1.41 \times 10^{-10} \sim 2.293 \times 10^{-10}$ m 之间,由此可见, C_6 团簇结构可看成是一个稳定的 C_4 菱形团簇结构在空间冠以 2 个碳原子而形成.

C_7 的结构是在 C_6 团簇中间加入 1 个碳原子,键长在 $1.401 \times 10^{-10} \sim 2.275 \times 10^{-10}$ m 之间.

C_8 的结构是在 C_7 团簇中间加入 1 个碳原子,键长在 $1.403 \times 10^{-10} \sim 2.296 \times 10^{-10}$ m 之间.

由此可见,对于 $C_5 \sim C_8$,其团簇结构都是从稳定的 C_4 平面菱形结构在空间加入若干个碳原子而形成.

2.2 碳团簇的能量

从表 1 可以看出, $n = 2, 3, 4$ 时, TBMD 的结果与 ab initio 的结果及实验值非常符合; $n = 5$ 时,偏差较大(约 6%); $n = 6, 7, 8$,我们的结果与 ab initio 结果的偏差均在 5% 以内,说明本方法对于碳原子团簇研究具有可行性,为进一步计算更大的碳团簇结构提供了依据.

表 1 碳团簇 C_n ($n = 2 \sim 8$) 中原子的平均结合能 eV

团簇中原子数	ab initio 模型	TBMD 模型	实验值
2	2.82	2.80	3.10
3	4.85	4.77	4.63
4	4.90	4.83	4.75
5	5.38	4.99	5.30
6	5.39	5.32	
7	5.56	5.34	
8	5.27	5.66	

注: ab initio 结果及实验值摘自文献 [1].

3 结论

本文采用 TBMD 模拟退火方法研究了碳团簇 C_n ($n = 2 \sim 8$) 的结构,并计算了它们的结合能,对于 $C_2 \sim C_4$,本文的计算结果和 ab initio 方法的结果符合得很好,相应的结合能也与实验值符合得很好,因此,可利用 TBMD 方法以合理的精度来计算更大的碳原子团簇的性质.

[参考文献]

- [1] Xu C H, Wang C Z, Chan C T, *et al.* Tight-Binding potential for Carbor[J]. J Phys, 1992, A 6047.
- [2] Raghavachari K, Binkley J S. Structure, Stability, and fragmentation of small Carbon clusters[J]. J Chem Phys, 1987, 87 2191.

Tight-binding Molecular Dynamics Simulation of Carbon Clusters

Cao Hongliang¹, Liu Yuzhen²

(1. Changzhou Education College, Changzhou 213014, PRC)

(2. School of Physical Science and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, PRC)

Abstract: The energies and geometric structures of carbon clusters with atom numbers from two to eight by transferable tight-binding potential are calculated. The results agree with the results of ab initio method and the experiments. Therefore, it can be trusted to predict energies and structures of larger carbon clusters by the transferable tight-binding potential.

Key words: carbon cluster, tight-binding molecular dynamics, simulation annealing

[责任编辑: 丁蓉]