

ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. П. Н. ЛЕБЕДЕВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

БАТУРИН ВЛАДИМИР СЕРГЕЕВИЧ

**СТРУКТУРА, СТАБИЛЬНОСТЬ И  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКЛАСТЕРОВ**

Специальность 01.04.02 —  
«Теоретическая физика»

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
д. ф.-м. н.  
Успенский Ю. А.

Москва – 2014

# Содержание

<b>Введение</b> . . . . .	<b>4</b>
<b>1 Атомная и электронная структуры нанокластеров. Обзор.</b> . . . . .	<b>12</b>
1.1 Кластеры кремния . . . . .	12
1.2 Глобальная оптимизация структуры кластеров . . . . .	14
1.2.1 Поверхность потенциальной энергии . . . . .	14
1.2.2 Методы вычисления энергии кластеров . . . . .	15
1.2.3 Методы глобальной оптимизации . . . . .	20
1.3 Расчеты геометрии кремниевых кластеров . . . . .	24
<b>2 Первопринципная глобальная структурная оптимизация</b> . . . . .	<b>27</b>
2.1 Предсказание атомной структуры с помощью эволюционного ал- горитма . . . . .	28
2.1.1 Основные блоки эволюционного алгоритма . . . . .	28
2.1.2 Представление пространства поиска . . . . .	30
2.1.3 Локальная оптимизация и граничные условия поиска . . . . .	30
2.1.4 Инициализация первого поколения . . . . .	32
2.1.5 Операторы . . . . .	33
2.1.6 Полнота выборки. Fingerprint-техника. . . . .	34
2.2 Вычисление энергии структуры из первых принципов . . . . .	35
2.2.1 Электроны во внешнем поле . . . . .	36
2.2.2 Теоремы Хоэнберга–Кона . . . . .	36
2.2.3 Уравнения Кона – Шэма . . . . .	38
2.2.4 Приближения для обменно-корреляционного функционала . . . . .	40
2.2.5 Метод суперъядечек . . . . .	41
2.2.6 Решение уравнений Кона–Шэма в базисе из плоских волн . . . . .	42
2.2.7 Псевдопотенциалы . . . . .	42

2.3	Квазиньютоновская локальная оптимизация . . . . .	43
<b>3</b>	<b>Структура кластеров и классификация изомеров . . . . .</b>	<b>47</b>
3.1	Параметры эволюционного расчета . . . . .	47
3.2	Топологическая классификация структур-кандидатов. . . . .	48
3.3	Результаты глобальной структурной оптимизации. Наилучшие структуры . . . . .	53
3.4	Исследование изомеров . . . . .	61
3.5	Выводы . . . . .	66
<b>4</b>	<b>Равновесное состояние ансамбля кластеров . . . . .</b>	<b>68</b>
4.1	Состав ансамбля при нулевой температуре . . . . .	69
4.2	Состав ансамбля при конечных температурах . . . . .	73
4.3	Выводы . . . . .	79
<b>5</b>	<b>Электронная структура кластеров. Закономерности и роль в сверх- проводимости . . . . .</b>	<b>81</b>
5.1	Корреляции между кон-шэмовским спектром и стабильностью кластеров . . . . .	82
5.2	Влияние особенностей одночастичного спектра на сверхпроводя- щие свойства кластеров . . . . .	86
5.3	Выводы . . . . .	96
	<b>Заключение . . . . .</b>	<b>98</b>
	<b>Литература . . . . .</b>	<b>100</b>

# Введение

Изучение нанокластеров — частиц с размерами 1–100 нм — представляет интерес как с точки зрения фундаментальной науки о конденсированном состоянии, так и для практических применений. Занимая промежуточное положение между молекулами и объемными образцами, наночастицы зачастую отличаются от них уникальными физическими, химическими и биологическими свойствами. Нанокластеры — чрезвычайно богатый класс объектов. Их многообразие определяется несколькими факторами. Во-первых, они могут быть синтезированы из материалов различной химической природы (известны кластеры из металлов, полупроводников, оксидов металлов, полимеров, органических соединений и т. д.) Во-вторых, поверхность кластера может быть модифицирована множеством способов в соответствии с теми свойствами, которые требуются в приложениях. Здесь же можно добавить, что кластеры могут существовать как в свободном состоянии, так и в коллоидных растворах или на подложке. Описанное разнообразие и необычность свойств нанокластеров открывают широкие перспективы для их приложений, требующих, в свою очередь, разработки корректного теоретического описания их свойств.

Объектами настоящего исследования являются кластеры из кремния и алюминия. С точки зрения приложений, разработка устройств на основе кремниевых кластеров во-первых, отвечает общей тенденции к миниатюризации элементной базы электроники, а во-вторых, обеспечивает совместимость с доминирующей в микроэлектронике технологией производства, основанной на кремнии. Помимо технологических преимуществ, кластеры кремния интересны тем, что в отличие от объемного кремния, материала с непрямой полупроводниковой щелью, в них наблюдается фотолюминесценция в оптическом диапазоне. Большой квантовый выход (около 50% для частиц размером  $\sim 1$  нм) открывает путь к созданию квантового генератора на основе кремния. Важно отметить, что остальные базо-



вые приборы нанофотоники, основанные на кремнии — волноводы, детекторы и модуляторы — уже существуют [1]. Кластеры алюминия дают еще один яркий пример различия свойств наночастиц и объемных твердых тел. В 1995 году в них была обнаружена сверхпроводимость [2]. И хотя явление сверхпроводимости наблюдается и в объемном алюминии ( $T_C = 1.2$  К), существуют экспериментальные указания [3] на то, что температура сверхпроводящего перехода в кластерах намного выше ( $T_C \approx 200$  К).

На данный момент последовательного теоретического описания указанных явлений не существует. Однако, ясно, что главным фактором изменения свойств при переходе к нанометровым масштабам являются качественные изменения электронного спектра. Электронный спектр, в свою очередь, как и другие микроскопические свойства, определяется расположением атомов в системе. На данный момент экспериментальная идентификация атомной структуры кластеров — задача нетривиальная [4], и число надежных данных очень ограничено. Поэтому, часто единственным источником данных о структуре является численное моделирование.

До недавних пор в теоретических исследованиях свойств кластеров использовались априорные предположения об их атомной структуре. Обычно применялась либо процедура простого вырезания частиц из объемной кристаллической структуры, либо соображения симметрии в случае очень малых кластеров с 4-50 атомами. Однако, когда число атомов невелико, структура может отличаться от кристаллической, и не обязательно быть высокосимметричной. Поэтому задача определения структуры кластеров, отвечающих минимуму энергии, без введения каких-либо априорных предположений является актуальной.

Во многих вопросах важно знать не только структуру, отвечающую минимальному значению энергии, но и атомные конфигурации низкоэнергетичных метастабильных конфигураций (изомеров). В частности, при изучении состава ансамбля кластеров, синтезируемых различными физическими и физико-химическими методами, такими как CVD-процесс (химическое осаждение из газовой фазы) или лазерная абляция. Для этих методов характерно образование ансамбля кластеров, который в общем случае не является однородным. Соотношение компонент этого ансамбля (фазовый состав) определяется минимумом его полной энергии, которая складывается из полных энергий входящих в него

кластеров. При конечной температуре кроме стабильных кластеров в ансамбль могут входить и вышеупомянутые изомеры. В приложениях, как правило, требуется получение однородного ансамбля, т.к. это обеспечивает одинаковость рабочих характеристик приборов, построенных на квантовых точках. Изучение условий, при которых однородность достижима, а также общих особенностей ансамбля кластеров и поведения его при изменении температуры представляет несомненный практический интерес.

Имея обширные данные по структурам и энергиям стабильных кластеров и их изомеров, можно в рамках теории функционала плотности проследить изменения электронного спектра в кластерах. В частности, интерес представляет влияние структурных особенностей частицы на ширину щели, определяющую ее оптические свойства. Выяснение этих закономерностей позволит приблизиться к пониманию механизма люминесценции в нанокластерах кремния.

**Цель диссертационной работы** Целью настоящей работы является изучение закономерностей, имеющих место при формировании атомных структур нанокластеров кремния, исследование фазового состава равновесного ансамбля кластеров, установление взаимосвязи между структурой кластера и особенностями его электронного спектра, а также исследования корреляций между характеристиками электронного спектра и сверхпроводящими свойствами в металлических кластерах.

Для достижения указанных целей были поставлены следующие **задачи**:

1. Используя эволюционный метод глобальной оптимизации в сочетании с первопринципными расчетами энергии, найти и проанализировать стабильные структуры группы кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ .
2. Построить схему топологической классификации конфигураций атомов для выделения структурных изомеров. Определить и проанализировать структуры низколежащих кластеров-изомеров.
3. Проанализировать фазовый состав ансамбля кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  для различных концентраций пассивирующего газа и произвольной температуры.

4. Исследовать связь между электронной структурой кластера и другими его свойствами, такими как стабильность, атомная конфигурация и сверхпроводящие свойства. Изучить влияние притягивающего межэлектронного взаимодействия типа БКШ на электронную теплоемкость металлического кластера.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Определены оптимальные структуры и электронные спектры кластеров кремния, пассивированных водородом  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  ( $m = 0 \dots 11$ ). Показано, что устойчивые конфигурации этих кластеров демонстрируют большую изменчивость структур при изменении степени пассивации  $m$ .
2. Установлено, что при увеличении степени пассивации уменьшается ширина валентной зоны в электронном спектре кластеров. Эта особенность обусловлена уменьшением эффективной размерности кластеров — от компактной структуры  $\text{Si}_{10}$  к разветвленной цепочке в кластере  $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$ .
3. Проанализирована зависимость среднего координационного числа атомов кремния в равновесных структурах кластера  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  от количества атомов водорода в кластере. При  $m \geq 6$  каждый атом кремния имеет 4 соседа, что соответствует наиболее энергетически выгодной  $sp^3$ -гибридизации и отсутствию оборванных связей. Эта структурная особенность стабилизирует кластеры и коррелирует с увеличением полупроводниковой щели в их электронном спектре.
4. Разработана схема топологической классификации, позволяющая из имеющегося набора структур выделить конфигурации, различающиеся по топологии связей. Этот метод был использован для определения топологически неэквивалентных низколежащих кластеров-изомеров. Обнаружено, что с ростом степени пассивации разности энергий между низколежащими кластерами-изомерами уменьшается, что связано с большей «рыхлостью» высокопассивированных кластеров.
5. Проанализирован фазовый состав ансамбля кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  при произвольном среднем числе пассивирующих молекул  $\text{H}_2$ , приходящимся на

кластер ( $N(\text{H}_2)$ ). Установлено, что при  $T = 0$  К ансамбль либо однороден (при  $N(\text{H}_2) = 0, 7, 8, 10, 11$ ), либо представляет собой бинарную смесь. При конечной температуре ансамбль всегда неоднороден. В нем, кроме оптимальных структур, в значительном количестве присутствуют кластеры-изомеры.

6. Изучено поведение теплоемкости кластеров с парным притягивающим электронным взаимодействием типа БКШ и оболочечной структурой электронного спектра. Установлено, что при увеличении кратности вырождения верхней заполненной оболочки, положение пика в теплоемкости как функции температуры, сдвигается в область больших температур. Это коррелирует с ростом температуры перехода в сверхпроводящее состояние при увеличении плотности электронных состояний на уровне Ферми в объемных сверхпроводниках.

### **Научная новизна и практическая значимость**

1. Впервые проведена глобальная структурная оптимизация ряда кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ , где  $m = 0, \dots, 11$ , что соответствует диапазону от неактивированного кластера  $\text{Si}_{10}$  до кластера с максимальной степенью пассивации  $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$ . Предложен подход, объясняющий связь между средним числом связей кремний-кремний и степенью пассивации кластера.
2. Разработана схема классификации атомных конфигурации по топологии их межатомных связей. С помощью этой схемы, примененной к промежуточным результатам эволюционного вычисления, определены низколежащие изомеры кластеров
3. Проанализирован фазовый состав равновесного ансамбля кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  ( $m = 0, \dots, 11$ ). Показано, что однородность в такой системе может быть достигнута только при нулевой температуре и строго определенных концентрациях пассивирующего газа. Эти результаты могут быть использованы при интерпретации экспериментальных данных по ансамблям кластеров, поскольку они характеризуют вклады от отдельных кластеров в измеряемую величину.

4. Установлен характер влияния пассивации на свойства электронного спектра кластеров. Во-первых из-за насыщения разорванных связей атомами водорода, при росте степени пассивации увеличивается ширина фундаментальной щели. Во вторых, из-за эффективного уменьшения размерности, уменьшается ширина валентной зоны.
5. С помощью метода точной диагонализации модельного гамильтониана показано, что парное притягивающее взаимодействие электронов типа БКШ приводит к появлению пика в теплоемкости кластеров. Этот результат согласуется с экспериментальными калориметрическими данными, полученными для кластеров алюминия. Также изучено влияние свойств спектра и четности числа электронов на поведение пика в теплоемкости.

**Личный вклад автора** Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

**Апробация работы** Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях

1. Realistic Theories of Correlated Electrons in Condensed Matter, Moscow-Volga, 2010.
2. 4-я Всероссийская молодежная конференция «Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики» Москва, 2011 г.
3. Towards reality in nanoscale materials V (2012) and VII (2014), Levi, Finland
4. 47-я Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, С.-Петербург, 2013 г.
5. XXV IUPAP Conference on Computational Physics, 2013, Moscow
6. 5th Workshop on Evolutionary Crystal Structure Prediction using the USPEX Code, 2013, Guilin, China
7. Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), Moscow, 2014

## Публикации

1. Батури́н В.С., Лосяков В. В. «О теплоемкости нанокластеров с оболочечной структурой», *ЖЭТФ* **139** в. 2 265 (2011)
2. V S Baturin, S V Lepeshkin, M V Magnitskaya, N L Matsko and Yu A Uspenskii, “Structural and electronic properties of small silicon clusters” *J. of Phys.: Conf. Series* **510** 012032 (2014)
3. V S Baturin, S V Lepeshkin, N L Matsko, Artem R Oganov and Yu A Uspenskii, “Prediction of the atomic structure and stability for the ensemble of silicon nanoclusters passivated by hydrogen” *EPL*, **106** 37002 (2014)

**Структура диссертации** В первой главе приведен обзор свойств кластеров кремния, а также существующих подходов к исследованию их структуры. Кратко описаны методы вычисления энергии атомных систем, наиболее часто используемые алгоритмы глобальной оптимизации и примеры использования этих методов применительно к кластерам кремния.

Во второй главе описаны теоретические и вычислительные методы, использованные в диссертационной работе для определения стабильных структур кластеров: глобальная структурная оптимизация с помощью эволюционного алгоритма, теория функционала плотности и квазиньютоновские методы локальной оптимизации.

В третьей главе приводятся результаты поиска оптимальных структур кластеров из чистого кремния, выполненные с помощью первопринципного эволюционного расчета:  $\text{Si}_7$ ,  $\text{Si}_{10}$ , а также кластеров, пассивированных кремнием  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  с  $m = 1 \dots 11$ . При анализе результатов значительное внимание уделяется не только конфигурациям, соответствующим минимальной энергии, но и метастабильным структурам. Описывается метод обработки промежуточных результатов эволюционного алгоритма, позволяющий выделить структурные изомеры исследуемых соединений.

В четвертой главе представлены результаты исследования фазового состава ансамбля кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  при различных концентрациях пассивирующего газа и температурах  $T = 0$  К и  $T = 500$  К. Особое внимание уделено вопросу однородности равновесного ансамбля.

Пятая глава посвящена свойствам электронного спектра кластеров и его корреляциям с расположением атомов. В ней же главе приведены результаты модельного исследования сверхпроводимости в металлических кластерах.

В заключении перечислены основные результаты и выводы.

# Глава 1

## Атомная и электронная структуры нанокластеров. Обзор.

### 1.1 Кластеры кремния

Несмотря на то, что кремний на протяжении многих лет является основным материалом в микроэлектронике, наноструктуры из кремния стали активно изучаться только после открытия фотолюминесценции в пористом кремнии [5]. В этих экспериментах наблюдалось видимое красное свечение под воздействием аргонового лазера. Однако этот материал имеет ряд недостатков, препятствующих его использованию в электронных устройствах, среди которых нестабильность самого материала, а также невозможность контролировать размеры нитей и микрокристаллов, составляющих пористую структуру.

Более перспективными в этом отношении являются нанокластеры кремния. Они, в отличие от пористого кремния, обладают стабильностью, постоянством характеристик, и полной совместимостью с наиболее распространенной в микроэлектронике КМОП-технологией (комплементарная структура металл-оксид-полупроводник) [6]. Кроме того, варьируя размер и химический состав кластеров можно регулировать их основные характеристики, в частности, длину излучаемой волны. В качестве примеров можно привести исследования, выполненные с частицами, включенными в матрицы из стекла [7, 8],  $\alpha$ -кварца [9], или с взве-



сями частиц различных размеров, полученных с помощью электрохимического травления. В работе [9] частицы синтезировались путем роста из ионов кремния, внедренных в кварц. Процесс роста наночастиц происходил при высокой температуре, что давало возможность варьировать их размер, изменяя время отжига. При этом было обнаружено, что в частицах меньшего размера наблюдается фотолюминесценция с большей частотой [7]. Во работе [10] использовалась последовательная обработка пористого образца четырьмя различными способами, каждый из которых отделял наночастицы определенного размера. В результате были получены коллоидные растворы кластеров четырех размеров, люминесцирующих с различными частотами (1.1)

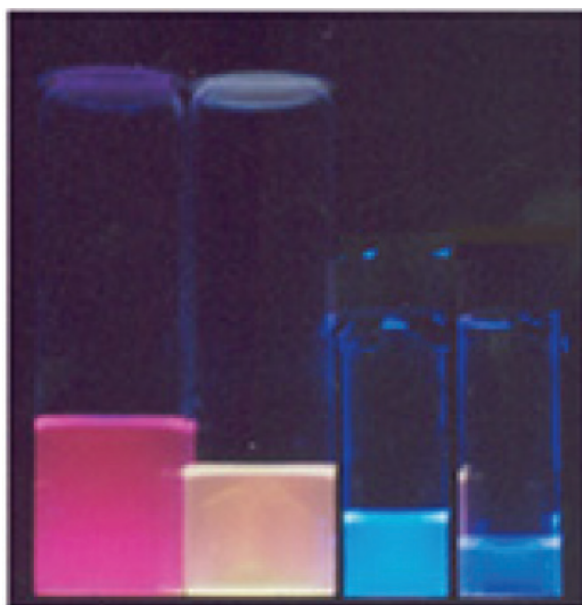


Рисунок 1.1: (Справа-налево) Фотоэмиссия коллоидных растворов кластеров диаметрами 1.0, 1.67, 2.15 и 2.9 нм под действием ультрафиолетового источника со средней длиной волны в 365 нм. Из работы [10].

Среди множества предложенных моделей описания фотолюминесценции можно выделить работы, опирающиеся на квантовые эффекты размерности [11], а также на поверхностные эффекты [12]. Чаще всего теоретическое описание свойств кластеров так или иначе содержит априорные предположения об их атомной структуре. Использовались, в частности, процедура простого вырезания частиц из объемной кристаллической структуры, или соображения симметрии. Однако, при достаточно малом числе атомов структура может сильно отличаться от кристаллической, и не обязательно быть высокосимметричной, что

существенно сказывается на характеристиках наночастиц. Это необходимо учитывать при моделировании электронных и других свойств наночастиц. Экспериментальных работ по определению атомной структуры кластеров чрезвычайно мало. Это объясняется как очень высокими требованиями к разрешению приборов, так и невозможностью получить большое число кластеров одинакового размера и формы [4]. Поэтому, наиболее надежным источником информации о структуре являются теоретические методы глобальной оптимизации.

## 1.2 Глобальная оптимизация структуры кластеров

### 1.2.1 Поверхность потенциальной энергии

В основе всех используемых методов предсказания структур кластеров лежит исследование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для совокупности атомов. Эта поверхность является графиком потенциальной энергии как функции координат атомов. При построении ППЭ обычно используется приближение Борна-Оппенгеймера [13], в котором движение электронно-ионной системы разделяется на «медленное» движение ионов и «быстрое» движение валентных электронов.

Наибольшая трудность при глобальном поиске связана с очень сложным рельефом ППЭ. Даже относительно малые молекулы могут иметь огромное множество конфигураций, соответствующих локальным минимумам. В качестве примера можно привести два стабильных вещества: этанол  $C_2H_5OH$  и диметиловый эфир  $CH_3OCH_3$ , разных по химическим свойствам, но имеющих одинаковую брутто-формулу  $C_2H_6O$ . Эти два изомера легко отделимы химическими методами, что говорит о высоком потенциальном барьере между соответствующими локальными минимумами. Аналогично, молекула *n*-пропанола  $CH_3CH_2CH_2OH$ , не переходит спонтанно в соответствующий эфир в связи с высоким потенциальным барьером. Однако существует множество конформационных изомеров, образованных в результате поворотов вокруг C–C-связей. Эти конформации легко переходят друг в друга, а значит образуют на ППЭ область с множеством локальных минимумов, разделенных небольшими потенциальными барьерами. Количество и разделенность локальных минимумов являются опре-

деляющим фактором для скорости глобальной оптимизации. Похожие особенности ППЭ имеют и нанокластеры, являющиеся предметом исследования диссертационной работы, и проведение глобальной оптимизации в них сталкивается с аналогичными трудностями.

Нерегулярность ППЭ определяет эвристический характер используемых методов глобальной оптимизации. Это означает, что они не имеют строгого математического обоснования и найденное ими решение является точным лишь с некоторой долей вероятности. Вместе с тем, очевидно, что глобальный минимум является одним из множества локальных минимумов. Поэтому, алгоритмы глобальной оптимизации чаще всего осуществляют поиск не на всей ППЭ, а только на подмножестве локальных минимумов. Это означает, что кроме, собственно, алгоритма глобальной оптимизации нужен и локальный оптимизатор, обеспечивающий сходимость поиска к ближайшему локальному минимуму. Алгоритмы локальной оптимизации имеют детерминированный характер, что повышает надежность всей вычислительной схемы. Чаще всего используются квазиньютоновские методы, основанные на разложении энергии  $E(\mathbf{R})$  в ряд по смещениям атомов. Наиболее популярный из них — метод BFGS — используется в диссертационной работе и описан в разделе 2.3.

## 1.2.2 Методы вычисления энергии кластеров

Глобальная структурная оптимизация предполагает вычисление полной энергии большого числа различных атомных конфигураций. Поскольку кластеры — сложная квантовомеханическая система электронов и ядер, первопринципный расчет их полной энергии является ресурсоемкой процедурой. Поэтому большое число исследований проводилось с использованием модельных потенциалов или полуэмпирических методов. Естественно, любое упрощение реальной картины межатомного взаимодействия неизбежно приводит к тому, что соответствующие структуры глобального минимума в общем случае отличны от реальных атомных структур. Несмотря на это, использование приближенных моделей может, во-первых, давать представление об общих тенденциях изменения структуры кластера при увеличении его размера, а во-вторых, быстрые схемы расчета

энергии могут служить в качестве средства оценки различных алгоритмов глобальной оптимизации.

Наибольшее быстродействие достигается при использовании классических межатомных потенциалов. В простейшем случае используются парные потенциалы взаимодействия, такие как, например, потенциал Леннарда-Джонса:

$$V_{ij} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1.1)$$

где  $\varepsilon$  и  $2^{1/6}\sigma$  — глубина потенциальной ямы и равновесное расстояние между частицами. Потенциал Леннарда-Джонса использовался для нахождения глобального структурного минимума кластеров с числом атомов, достигающих 1000 [14, 15]. Чтобы, оставаясь в рамках классических потенциалов, моделирование было более реалистичным, необходимо прибегать к многочастичным потенциалам [16, 17].

Перейдем теперь к квантовомеханическому описанию многоатомных систем. Соответствующие подходы можно разделить на полуэмпирические, которые содержат свободные параметры, и первопринципные, которые выводятся из фундаментальных уравнений квантовой механики и содержат минимум априорных предположений. Помимо того, что такие методы более адекватно описывают сами системы, они позволяют найти, по крайней мере приближенно, одноэлектронные энергии и волновые функции.

В основе большинства полуэмпирических квантовохимических подходов лежит **метод Хартри-Фока**, который можно охарактеризовать как метод самосогласованного поля с точным учетом обменного взаимодействия. Описание этого метода начнем с записи гамильтониана электронной подсистемы:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{e-e}}, \quad (1.2)$$

где (в атомных единицах)  $\hat{T} = -(1/2) \sum_i \nabla_i^2$  — кинетическая энергия,  $\hat{V}_{\text{ext}} = \sum_i v(\mathbf{r}_i)$  — потенциальная энергия взаимодействия с внешним полем  $v(\mathbf{r})$ , а  $\hat{V}_{\text{e-e}} = (1/2) \sum_{i \neq j} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1}$  — электрон-электронное взаимодействие. Индексы  $i$  и  $j$  относятся к электронам. Ключевое положение метода Хартри-Фока заключается в том, что волновая функция  $\Psi_0$  основного состояния системы ищется в виде слетеровского детерминанта, построенного на одноэлектронных волновых

функциях  $\psi_i(\mathbf{r}_j)$ :

$$\Psi_0 = |\psi_1\psi_2\dots\psi_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \|\psi_i(\mathbf{r}_j)\| \quad (1.3)$$

При этом полная энергия системы электронов имеет вид

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{T} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{\text{e-e}} | \Psi_0 \rangle. \quad (1.4)$$

Первые два слагаемых представляют собой кинетическую энергию и энергию взаимодействия с внешним полем. Оба они могут быть записаны в виде суммы соответствующих одноэлектронных вкладов. Кулоновское взаимодействие, в связи с выбором волновой функции (1.3) состоит из двух вкладов:

$$\langle \Psi_0 | \hat{V}_{\text{e-e}} | \Psi_0 \rangle = U_{\text{H}}[\Psi_0] + E_{\text{x}}[\Psi_0], \quad (1.5)$$

где  $U_{\text{H}}$  — классическая часть кулоновской энергии (энергия Хартри), а  $E_{\text{x}}[\Psi_0]$  — обменная энергия:

$$E_{\text{x}}[\Psi_0] = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \int \mathbf{dr} \int \mathbf{dr}' \frac{\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r})}{\mathbf{r} - \mathbf{r}'} \quad (1.6)$$

Одноэлектронные орбитали, входящие в волновую функцию, находятся из вариационного принципа: приравнивая к нулю вариацию энергии по  $\psi_i^*(\mathbf{r})$ , получим систему уравнений Хартри-Фока:

$$\left( -\frac{1}{2} + v(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) + f_{F,i}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.7)$$

где  $v_{\text{H}} = \sum_j \int \mathbf{dr}' |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  — потенциал Хартри, а последний член является вариацией обменной энергии:

$$f_{F,i}(\mathbf{r}) = - \sum_j \int \mathbf{dr}' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

Чтобы дать представление о наиболее часто используемых полуэмпирических подходах, обратимся к методу Хартри-Фока-Рутана, где молекулярные орбитали в (1.3) представляются в виде линейной комбинации атомных орбиталей  $\phi_{\mu}$ :

$$\psi_i = \sum_{\mu} \phi_{\mu} C_{\mu i}, \quad (1.9)$$

Подставляя это разложение в уравнение Хартри-Фока (1.7), умножая на  $\phi_\nu^*$  и интегрируя, получаем обобщенную алгебраическую задачу на собственные вектора и собственные значения:

$$FC_i = \varepsilon_i SC_i, \quad (1.10)$$

где  $C_i = \{C_{\mu i}\}$ ,  $\varepsilon_i$  — энергия  $i$ -й молекулярной орбитали.  $S$  — матрица перекрывания, содержащая интегралы перекрывания базисных функций:

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle = \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \quad (1.11)$$

Элементы фоковской матрицы  $F$ , помимо прочего, содержат двухэлектронные интегралы вида

$$\langle \mu\nu | r^{-1} | \sigma\lambda \rangle = \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu^*(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \phi_\sigma(\mathbf{r}_2) \phi_\lambda(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.12)$$

Перейдем теперь к **полуэмпирическим методам**. Как видно из предыдущего изложения, вычисление двухэлектронных интегралов может оказаться весьма затратным по времени, что связано, в частности, с большим числом интегралов  $\langle \mu\nu | r^{-1} | \sigma\lambda \rangle$ . В полуэмпирических методах вместо точного вычисления некоторых величин используются эмпирические параметры. Большой популярностью, как в квантовой химии, так и в кластерных вычислениях пользуется приближение нулевого дифференциального перекрывания (zero differential overlap, ZDO), в котором можно выделить три основных категории: полное пренебрежение дифференциального перекрывания (Complete Neglect of Differential Overlap, CNDO), частичное пренебрежение дифференциального перекрывания (Intermediate Neglect of Differential Overlap, INDO) и пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием (Neglect of Diatomic Differential Overlap, NDDO) [18–20]. Суть приближения состоит в том, что перекрывание многих орбиталей (центрированных на далеко отстоящих атомах) настолько мало, что им можно пренебречь. Из перечисленных трех категорий наиболее широко используются методы на основе NDDO, поскольку они содержат наименьшее число приближений, а значит, наиболее точны.

Одним из первых таких методов, нашедших широкое применение, стал модифицированный метод дифференциального перекрывания (Modified Neglect of Differential Overlap, MNDO) [21]. В нем, кроме электронного гамильтониана, параметризуется также и ион-ионное отталкивание. Обобщение этого метода



на системы с ван-дер-ваальсовым взаимодействием получило название «модель AM1» (Austin Model 1) [22]. Схожий с AM1, метод PM3 отличается от него способом получения некоторых параметров — вместо результатов экспериментов по атомной спектроскопии для некоторых двухэлектронных интегралов, используется сравнение экспериментально полученных свойств материала с рассчитанными по этой модели.

Расчеты, проведенные с помощью вышеописанных методов, нуждаются в достоверных экспериментальных данных для корректного выбора свободных параметров. Можно сказать, что такие схемы являются хорошим средством интерполяции экспериментальных данных. Это означает, что если атомная система будет существенно отличаться от той, из сведений о которой подобраны параметры, то даже в случае схожего атомного состава, есть большой риск получить резкое расхождение с экспериментом. Кроме того, перечисленные методы, так же как и исходная для них теория Хартри-Фока, не учитывают электронные корреляции, то есть того факта, что реальная волновая функция может не выражаться через детерминант Слетера.

**Первопринципные методы** в известной степени лишены этих недостатков, поскольку основываются на базовых квантовомеханических законах. Естественно, в этих моделях тоже делаются определенные аппроксимации, но в отличие от вышеописанных приближений, эти аппроксимации носят универсальный характер, не привязанный к конкретным системам. К наиболее широко используемым методам можно отнести методы Мёллера-Плессета и используемый в настоящей работе метод теории функционала плотности.

Метод Меллера-Плессета представляет собой метод теории возмущений, где в качестве невозмущенной системы используется хартри-фоковский электронный газ. Поправки второго и четвертого порядков приводят к моделям, получившим названия MP2 и MP4 соответственно. Разложение до третьего порядка не используются, так как вычисление поправок 3-го порядка сравнимо по сложности с вычислением поправок 4-го, в то время как выигрыш в точности при этом незначительный (в сравнении с MP2). Важная особенность MP $n$ -подхода, как и любых других пертурбационных методов состоит в том, что волновая функция получается не вариационным путем. Это приводит к существенному недостатку:

строго говоря, нельзя оценивать «правильность» получаемой волновой функции по тому, насколько низка энергия системы.

Повсеместное распространение благодаря высокой точности и производительности получили методы теории функционала плотности и их вариации. Это формально точный подход, в котором центральную роль в описании электронной подсистемы играет плотность электронов. Подробно этот метод обсуждается в параграфе 2.2

### 1.2.3 Методы глобальной оптимизации

Как уже было отмечено, основной трудностью при поиске глобального минимума является сильное усложнение поверхности потенциальной энергии при увеличении размеров кластера [23, 24]. Еще одной особенностью, существенно усложняющей глобальную оптимизацию, является отсутствие у точки глобального минимума каких-либо особых свойств, выделяющих ее среди множества других локальных минимумов. Распространенным подходом к нахождению оптимальной структуры является использование интуитивных соображений, которые в ряде случаев позволяют угадывать структуру кластера с минимальной энергией. При таком подходе вначале готовится ряд структур-кандидатов, а затем, после их локальной оптимизации, сравниваются их энергии. Очевидный недочет такого способа состоит в том, что если ни одна из структур-кандидатов не лежит в области притяжения точки глобального минимума, верное решение не будет найдено. Естественным развитием в этом случае является систематизация методов построения структур-кандидатов. Например, можно руководствоваться валентностью атомов, входящих в исследуемый кластер. Но здесь, несмотря на преимущества перед «угадыванием», тоже есть существенные недостатки. Во-первых, это экспоненциальный рост числа структур-кандидатов при увеличении числа атомов. А во-вторых, это зачастую слишком упрощенные используемые представления о закономерностях формирования структуры. Так, известно, что несмотря на то, что валентность кремния равна четырем, в кластере  $Si_7$  у двух атомов кремния по пять соседей.

Более перспективна идея о непредвзятом поиске, т. е. не зависящем от каких-либо представлений о том, какой должна быть стабильная структура. Простей-



шим примером может служить локальная оптимизация набора случайно сгенерированных структур кластеров. Реализовать такую схему можно, случайным образом заполняя атомами сферу заданного объема [25]. При этом необходимо отсеивать заведомо нефизичные конфигурации, например такие, в которых два атома находятся слишком близко. Такой способ действительно лишен априорных предположений об оптимальном строении кластера, однако число пробных структур в нем слишком велико.

Более эффективным подходом, требующим меньшего количества вычислений энергий кластеров, было бы использование алгоритма, который итеративно модифицирует изначальные структуры-кандидаты в зависимости от того, каковы их энергии. Такой алгоритм также не должен включать себя какие-либо априорные установки (кроме некоторых очевидно верных положений). Далее мы в качестве примеров таких алгоритмов кратко опишем метод имитации отжига, метод basin-hopping, и метадинамику. Развернутое изложение большого количества методов глобальной оптимизации можно найти в книгах [26], и [27]. Замечательным свойством трех описанных методов является возможность использования в качестве начальных структур поиска как случайные конфигурации, так и построенные на основе химической интуиции.

*Метод имитации отжига* — алгоритм, основанный на аналогии с процессами остывания твердых тел или кристаллизации жидкости [28]. Пусть  $\mathbf{x}_1$  — совокупность координат атомов в изначальной структуре, энергию которой обозначим как  $E_1 = E(\mathbf{x}_1)$ . После чего генерируется случайный сдвиг координат и исследуется точка  $\mathbf{x}_2 = \mathbf{x}_1 + \Delta$ . Система переходит в новую точку если  $E_2 = E(\mathbf{x}_2)$  будет меньше  $E_1$  или если выполнено равенство

$$\exp [-(E_2 - E_1)/kT] > p, \quad (1.13)$$

где  $T$  — параметр, имитирующий температуру, а  $p \in (0; 1)$  некоторая случайная вероятность, генерируемая на каждой итерации. Если один из этих критериев выполнен, то процедура повторяется, если нет, то генерируется другое смещение  $\Delta$ , и так далее до выполнения некоторого критерия остановки.

В начале процедуры температура должна быть достаточно высокой, чтобы позволять переходить из области притяжения одного локального минимума в область притяжения другого. Далее, по мере уменьшения энергии структуры,

уменьшается и температура. Эффективность этого алгоритма существенно зависит от быстроты этого уменьшения. Слишком быстрое охлаждение может привести к невозможности выбраться из области притяжения локального минимума, который отделен потенциальным барьером от более низких по энергии минимумов.

Метод *Basin-hopping* схож с имитацией отжига с той разницей, что здесь устраняются потенциальные барьеры за счет процедуры локальной оптимизации, выполняемой после каждого случайного сдвига. Это приводит к тому, что все точки, принадлежащие области притяжения одного локального минимума, эквивалентны с точки зрения глобальной оптимизации. Эффективно ППЭ превращается в набор плато, высота которых соответствует локальным минимумам. Это проиллюстрировано на рис.1.2, где ширина каждого плато соответствует размеру области притяжения локального минимума. В остальном метод совпадает с имитацией отжига — в нем точно так же определяется вероятность перехода из точки  $x_1$  в точку  $x_2$ .

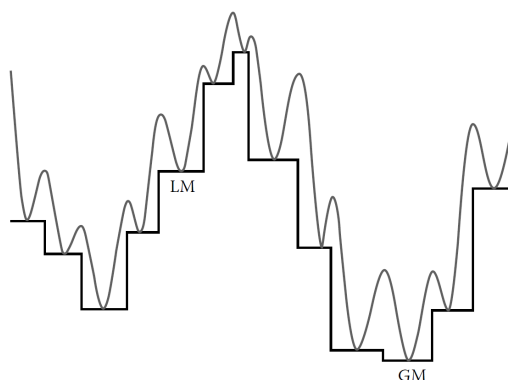


Рисунок 1.2: Схематическая ППЭ (серая кривая). Изображена точка глобального минимума (GM) и  $k$ -го локального минимума ( $LM_k$ ). Эффективная ППЭ (черная линия) получается из исходной в результате глобальной оптимизации структур-кандидатов.

*Метадинамика* представляет собой подход, позволяющий не только находить глобальный структурный минимум, но и моделировать процессы, которые характеризуются временами, недостижимыми для стандартных молекулярно-динамических подходов [29]. Так же как и в предыдущих методах, в метадинамике процесс поиска можно представить как движение единственной точки по поверхности потенциальной энергии, происходящее по некоторым законам.

Существенное отличие состоит в том, что с каждым итерационным шагом сама ППЭ меняется.

Для объяснения алгоритма допустим, что из набора декартовых координат атомов кластера можно сконструировать некоторый параметр порядка  $\mathbf{h}$ , характеризующий систему. В случае кристалла это может быть набор векторов примитивной решетки, который чаще всего и используется. Для кластеров в качестве параметра порядка могут быть взяты топологические характеристики [30]. Пусть исходная структура после релаксации характеризуется значением параметра порядка  $\mathbf{h}_1$ . Тогда на следующем шаге будет оптимизироваться не изначальная энергия атомной системы  $E(\mathbf{h})$ , а видоизмененная функция вида

$$E_1(\mathbf{h}) = E(\mathbf{h}) + W e^{-\frac{|\mathbf{h}-\mathbf{h}_1|}{2\delta h^2}} \quad (1.14)$$

Второе слагаемое, модифицирующее потенциальную энергию обеспечивает «выталкивание» фазовой точки из области притяжения уже изученного локального минимума. Соответственно, после  $n$ -го шага энергия системы, как функция  $\mathbf{h}$  будет суммой исходной функции и гауссовых добавок:

$$E_n(\mathbf{h}) = E(\mathbf{h}) + \sum_{i=1}^n W e^{-\frac{|\mathbf{h}-\mathbf{h}_i|}{2\delta h^2}} \quad (1.15)$$

Процесс добавления гауссовых слагаемых аналогичен «насыпанию песка» в ямы локальных минимумов. После того, как такая яма «засыпана», локальная оптимизация не приведет фазовую точку в уже изученный минимум. Кроме того, такой способ указывает на пути, по которым происходят реакционные процессы.

В настоящее время наиболее популярными являются различные вариации *генетических алгоритмов*. В отличие от вышеописанных методов, которые представляют собой движение одной точки в фазовом пространстве атомной системы (стохастическое, либо детерминированное), в генетическом алгоритме отслеживается эволюция выборки из нескольких точек. Общие принципы работы генетических алгоритмов можно найти в описании используемого нами эволюционного алгоритма (параграф 2.1).

### 1.3 Расчеты геометрии кремниевых кластеров

Число работ по глобальной оптимизации кластеров кремния весьма велико. Соответствующие исследования ведутся с конца 80-х годов. Здесь мы приведем те из них, где исследовались кластеры  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ , ( $m = 0 \dots 11$ ) и  $\text{Si}_7$ , изученные в нашей работе. Среди первых из них можно отметить работу [31] 1988 года. В ней энергия кластеров вычислялась в рамках метода SINDO1 (полуэмпирический метод с уровнем аппроксимации INDO, см. выше). Сами же структуры строились из соображений симметрии (см. рис. 1.3). В результате расчетов наилучшей для  $\text{Si}_7$  оказалась структура 5b, имеющая плоскость симметрии и перпендикулярную ей ось симметрии 5-го порядка. Среди пробных конфигураций для  $\text{Si}_{10}$  были выбраны структуры 7a – 8c. Наилучшей структурой оказалась 8c с симметрией  $C_{4v}$ . Дальнейшие исследования показывают, что стабильные кластеры  $\text{Si}_{10}$  имеют симметрию  $C_{3v}$ , однако среди структур-кандидатов ни одна не обладала этой симметрией, что подчеркивает ненадежность «угадывания» оптимальных структур.

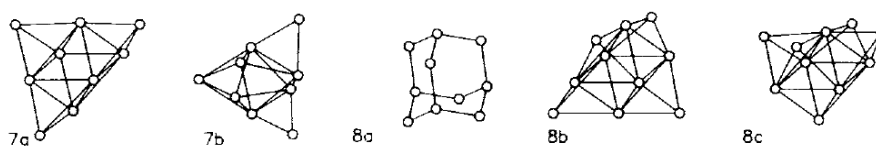


Рисунок 1.3: Структуры-кандидаты с  $n = 3 \dots 10$  атомами из работы [31].

Кластеры обладают симметриями (слева-направо):  $C_s$ ,  $C_2$ ,  $T_d$ ,  $D_{2d}$ ,  $C_{4v}$

Кластеры семейства  $\text{Si}_{10}\text{H}_{4m}$  изучались в цикле работ [32–34] в 2002-2005 годах. В этих работах проводилась глобальная структурная оптимизация с помощью генетического алгоритма, а расчеты велись в рамках модифицированного метода AM1. Поскольку это полуэмпирический метод, после того, как было получено некоторое количество наиболее низкоэнергетических структур, их энергии уточнялись с помощью более точных расчетов методом Мёллера-Плессета. Среди полученных авторами результатов стоит отметить структуру  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ , которая представляет собой фрагмент алмазной решетки объемного кремния, где оборванные связи пассивируются атомами водорода (рис. 1.4) Именно такая структура чаще всего используется при первопринципном моделировании свойств малых кластеров кремния. Наши расчеты подтверждают этот результат.

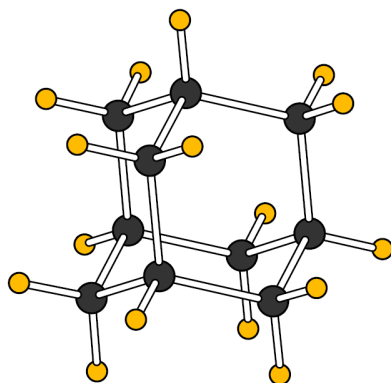


Рисунок 1.4: Структура  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ , полученная из глобальной оптимизации [32].

Непассивированные полупроводниковые кластеры  $\text{Si}_n$ ,  $\text{Ge}_n$  и  $\text{Si}_n\text{Ge}_n$  с общим числом атомов до 44 исследовались в работе [35]. Авторы использовали генетический алгоритм в связке с приближением сильной связи в теории функционала плотности (density functional – tight binding, DFTB) для расчета энергий кластеров. Среди полученных результатов отметим структуры, полученные для малых кластеров  $\text{Si}_n$  (рис. 1.5). Как и в первой упомянутой работе, кластер  $\text{Si}_7$

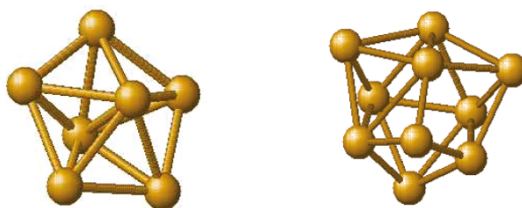


Рисунок 1.5: Структуры  $\text{Si}_7$  и  $\text{Si}_{10}$  [35].

здесь имеет симметрию  $C_{5h}$ . Структура  $\text{Si}_{10}$  обладает симметрией  $C_{3v}$ , то есть имеет поворотную ось третьего порядка. Саму структуру можно представить как трехгранную призму, у которой над боковыми гранями и одним основанием расположено по атому кремния. Такие же структуры, с небольшим различием в длинах связи, получились и в наших расчетах.

Что касается сравнения с экспериментом, то здесь, как уже было сказано, число результатов, на которые можно опираться, очень невелико. Среди них отметим исследования [36, 37] по косвенному определению структур малых нейтральных кремниевых кластеров путем сопоставления экспериментальных данных по спектроскопии с первопринципными расчетами. В этих работах подтверждается, что кластеры  $\text{Si}_7$  имеют ось симметрии пятого порядка, и что конфигурация  $\text{Si}_{10}$  совпадает с изображенной на рисунке 1.5. Что касается наибо-

лее часто используемой для моделирования структурой  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ , информации о синтезе такого кластера нет. Однако существует молекула сила-адамантиана со схожим структурным мотивом, синтезированная в 2005 году [38]. В ней так же присутствует фрагмент алмазной решетки кремния, но вместо пассивирующего водорода оборванные связи терминируются метильными и триметилсилильными группами.

## Глава 2

# Первопринципная глобальная структурная оптимизация

В настоящей главе описаны теоретические и вычислительные методы, использованные в диссертационной работе для определения стабильных структур кластеров, т.е. таких расположений атомов, которые обеспечивают минимум полной энергии. Как уже было сказано, в связи с экспериментальными трудностями, для определения структур кластеров необходимо использовать методы глобальной структурной оптимизации. В качестве такого средства нами был выбран эволюционный алгоритм, реализованный в программном коде USPEX [39, 40], реализованный в одноименном программном коде. Эволюционные алгоритмы – довольно обширный класс оптимизационных решений, включающий подкласс генетических алгоритмов. Далее под эволюционным алгоритмом будет подразумеваться используемый в коде USPEX. Данный метод успешно применяется для предсказания структур твердых тел, поверхностей и кластеров [41, 42]. Важными этапами работы эволюционного алгоритма являются вычисление энергии системы, а также ее локальная оптимизация. Для этого USPEX использует внешний код, выбор которого определяется балансом между точностью и быстродействием. Наиболее широко используемыми и универсальными являются методы теории функционала плотности (ТФП), описанные в параграфе 2.2. Методы ТФП были использованы нами также в исследовании электронной структуры кластеров.

## 2.1 Предсказание атомной структуры с помощью эволюционного алгоритма

Задача любого оптимизационного алгоритма состоит в том, чтобы найти точку в пространстве вариантов, реализующую экстремум целевой функции. В случае структурной оптимизации пространством вариантов является множество всех возможных атомных конфигураций для соединения с заданным химическим составом. В качестве целевой функции, в зависимости от задачи исследователя, может выступать энергия системы или другие термодинамические потенциалы, твердость, температура фазового перехода и т. д. Характерной трудностью структурного поиска является, во-первых, большая размерность пространства поиска ( $3N - 6$  для  $N$ -атомного соединения), а во-вторых – нерегулярность гиперповерхности, задаваемой целевой функцией, связанная со сложным характером межатомного взаимодействия. Однако, несмотря на эти сложности, на данный момент существует ряд методов, успешно применяемых для глобальной структурной оптимизации, в частности – используемый в данной работе эволюционный алгоритм USPEX.

### 2.1.1 Основные блоки эволюционного алгоритма

Название алгоритма объясняется тем, что его основные механизмы – наследование, мутации, селекция, и т. д. аналогичны механизмам биологической эволюции. То же самое можно сказать и об используемой терминологии. Схема функционирования алгоритма представлена на рисунке (2.1)

Рассмотрим основные функциональные блоки алгоритма:

1. Инициализация. Программа считывает входные данные: атомный состав, тип системы (объемная кристаллическая решетка, поверхность или кластер), оптимизируемый параметр (в нашем случае это полная энергия системы), граничные условия и другие параметры, некоторые из которых будут описаны ниже.
2. Далее программа генерирует *первое поколение* – набор точек в пространстве поиска, удовлетворяющий граничным условиям. Оценка первого по-



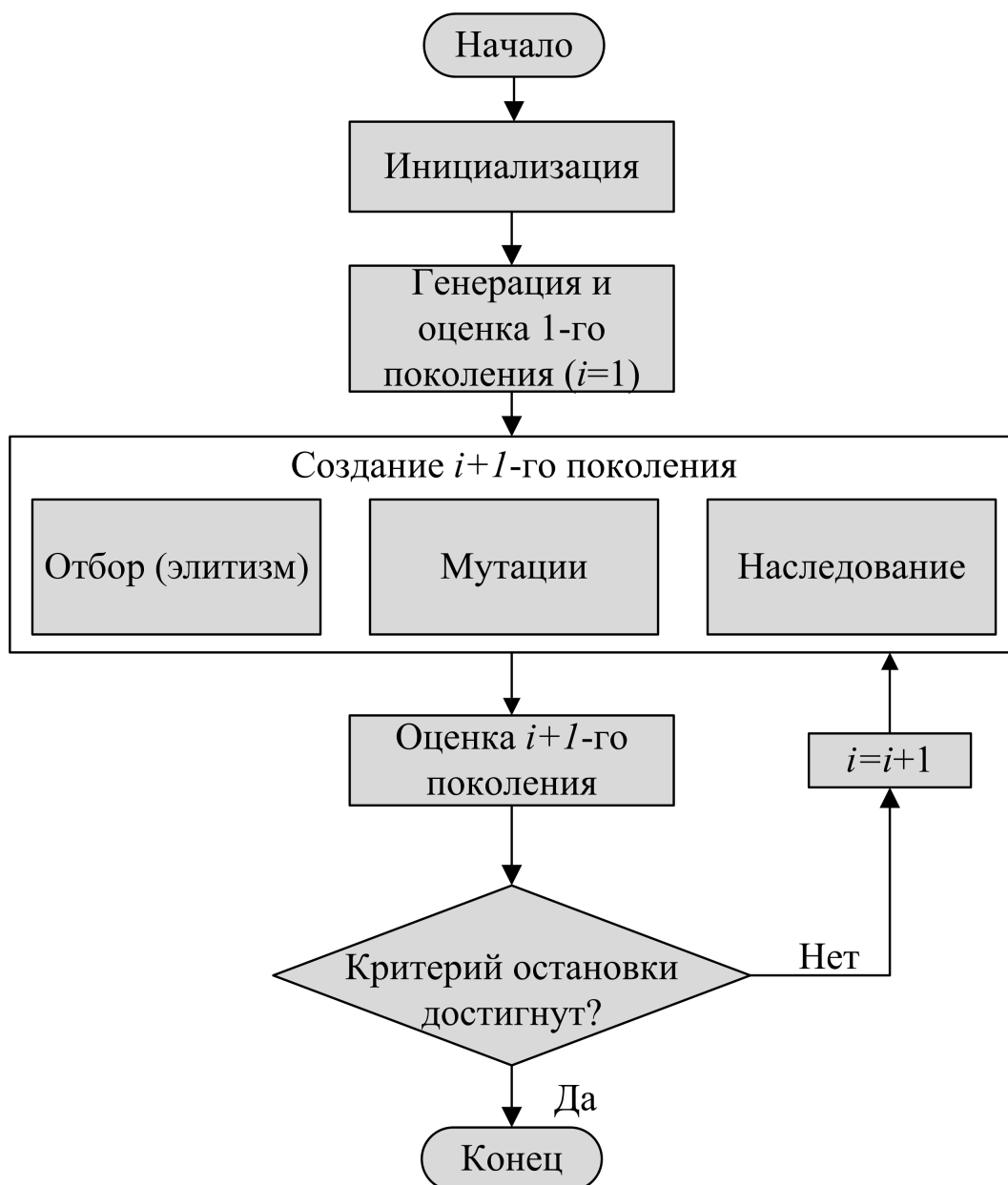


Рисунок 2.1: Блок-схема работы эволюционного алгоритма

коления состоит в следующем. Для каждого представителя первого поколения выполняется локальная оптимизация (релаксация) и вычисление целевой функции, роль которой в нашем исследовании играет энергия. Из отрелаксированных структур выбирается определенная доля наилучших структур, которые могут участвовать в производстве следующего поколения (*селекция*). По отношению к структурам следующего поколения они являются *родительскими*

3. Генерация нового поколения (*потомства*) из родительских структур путем применения эволюционных операторов. Эволюционные операторы могут

быть разделены на две категории: *мутации*, создающие новую структуру из одной родительской структуры и *наследование (кроссинговер)*, использующее две и более родительских структуры. Также для сходимости необходимо оставлять определенное количество наилучших структур (элиту) без изменения.

4. Потомство используется как родительское поколение для создания следующего поколения согласно пунктам 2 и 3

Последовательность пунктов 2 – 4 повторяется до выполнения критерия остановки.

### **2.1.2 Представление пространства поиска**

Прежде чем перейти к детальному описанию вычислений, обратим внимание на важность выбора представления пространства поиска и эволюционных операторов. Под представлением пространства поиска понимается соответствие между элементами этого пространства – в нашем случае это атомные структуры – и набором чисел. Первые попытки использовать генетические алгоритмы для глобальной оптимизации не увенчались успехом именно в связи с неудачным выбором представления. Элементарная ячейка разбивалась на элементы пространства, и каждому элементу ставился в соответствие ноль либо единица. Несмотря на простоту и развитый вычислительный аппарат, представление из бинарных векторов оказалось неэффективно, в частности потому, что соответствующие эволюционные операторы не имели физической аналогии. В коде USPEX структура характеризуется набором координат атомов. Такое представление имеет более сложную структуру, однако, эволюционные операторы, работающие с вещественными координатами, имеют понятный физический смысл, а их применение с меньшей вероятностью приводит к физически невозможным конфигурациям.

### **2.1.3 Локальная оптимизация и граничные условия поиска**

Общей чертой работы всех алгоритмов глобальной оптимизации является то, что на определенном этапе производится локальная оптимизация структур. В

случае с эволюционным алгоритмом локальная оптимизация (релаксация) осуществляется сразу после генерации потомков из родительских структур. Эта операция необходима, поскольку, очевидно, глобальный минимум принадлежит множеству локальных, а дочерние структуры в большинстве случаев не являются равновесными. Эффективно релаксация приводит к тому, что у эволюционного алгоритма пространство поиска вместо всех возможных относительных расположений атомов сводится к множеству локальных минимумов. Схематически это изображено на рисунке 2.2, где по оси абсцисс отложен некоторый параметр, характеризующий систему, а по оси ординат - целевая функция. Видно, что, если ограничить пространство поиска только множеством локальных минимумов, то целевая функция становится более «гладкой».

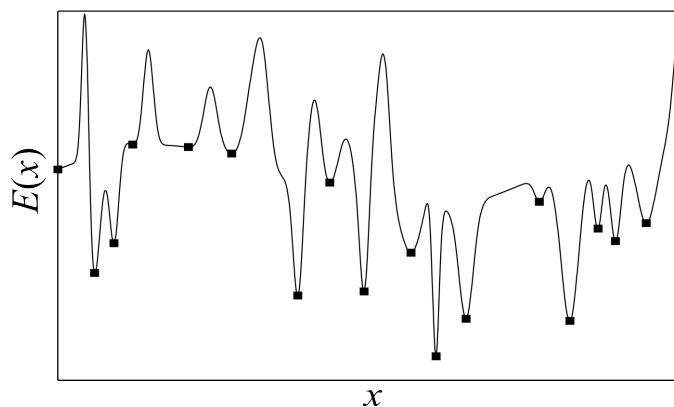


Рисунок 2.2: Пространство поиска эволюционного алгоритма – не все возможные конфигурации, а множество структур, реализующих локальные минимумы целевой функции (черные точки)

Условие локального равновесия структуры – равенство нулю сил, действующих на атомы. Поскольку эти силы зависят от выбранной модели межатомного взаимодействия, в USPEX’е предусмотрена возможность выбора внешнего кода, который осуществляет расчет энергии и сил и проводит релаксацию структур. Для возможности получения количественных результатов необходимо использовать схему расчета энергии, учитывающую квантовомеханический характер межатомного взаимодействия. Таковыми являются методы теории функционала плотности, о которых речь пойдет ниже. Поскольку каждый релаксационный расчет требует  $\sim 5$  минут машинного времени, а общее количество релаксации  $\sim 1000$ , релаксация – наиболее ресурсоемкая часть глобальной оптимизации.

Одно из достоинств эволюционного алгоритма – его «непредвзятость», т. е. отсутствие ограничений пространства поиска любыми априорными предположениями относительно вида искомой структуры. С другой стороны, существуют конфигурации, которые не имеют физического смысла, например такие, у которых два атома расположены слишком близко друг к другу. Заведомое исключение таких структур существенно экономит время вычисления. Кроме случаев с межатомным расстоянием, меньшим некоторого минимального, код также отбраковывает структуры с ячейками, у которых один из базисных векторов намного меньше других, а также если угол между базисными векторами близок к нулю либо  $\pi$ , т.к. эти случаи приводят к «сплюснутой» элементарной ячейке.

#### **2.1.4 Инициализация первого поколения**

Если какая-либо изначальная информация об искомой структуре отсутствует, наиболее естественным способом построения первого поколения является, на первый взгляд, произвольная выборка. Однако в случае кластеров и кристаллов с большим числом атомов в элементарной ячейке такая тактика приводит к появлению большого числа стеклоподобных структур, схожих по химическим свойствам. Чтобы избежать этого, в USPEX'е существует несколько техник. Для оптимизации кластеров оказывается эффективным использование точечных групп симметрии. Этот метод дает возможность задать список точечных групп, среди которых код будет произвольным образом выбирать какую-либо группу и генерировать структуру с соответствующей симметрией. Если построить кластер, обладающий выбранной симметрией, не удастся, программа выбирает «наугад» следующую симметрию, и так далее, пока не будет построено необходимое количество представителей первого поколения. Использование симметрий не обязательно, но очень часто значительно ускоряет поиск за счет более эффективной выборки точек в пространстве поиска. Кроме задания симметрий можно использовать т. н. подсеивание (seeding), т.е. добавлять в первое поколение известные структуры данного соединения. Подсеивание эффективно, например, при поиске новых фаз под большим давлением, если известны структуры фаз при атмосферном давлении.

## 2.1.5 Операторы

Эволюционные операторы – главная отличительная черта эволюционного алгоритма, и самая существенная его часть. Выше было сказано, что все эволюционные операторы можно разделить на две группы. Первая – это мутации. Мутации можно рассматривать как преобразование одной родительской структуры в одну дочернюю. Вторая – операции наследования, которые создают дочернюю структуру из двух родительских. Именно операции наследования являются самым существенным отличием ЭА от других оптимизационных схем, без которых алгоритм являлся бы разновидностью случайного поиска.

Мутации позволяют поддерживать высокое разнообразие структур в поколении. Используются четыре основных метода. Наиболее простой – случайные смещения атомов. Эти смещения имеют нормальное распределение со средним значением порядка равновесного межатомного расстояния. Вторым методом, деформационная мутация, применяется ко всему кластеру как целому и аналогична упругим деформациям в теории упругости. Используется два вида деформации – сжатие и сдвиг. Третьим типом мутаций – двойниковая мутация. Кластер разрезается плоскостью, проходящей через его центр масс и одна из половин поворачивается на произвольный угол вокруг оси, перпендикулярной плоскости разрезания. Четвертая разновидность – мутация вдоль мягкой моды [43]. Используя упрощенную модель межатомного взаимодействия, эволюционный алгоритм смещает атомы вдоль собственного вектора, соответствующего наименьшему собственному значению динамической матрицы. Эффективность этого оператора объясняется тем, что такое смещение с большой вероятностью приведет к наиболее низкому потенциальному барьеру, за которым последует более низкий минимум (см. [44,45]).

Формально к мутациям можно отнести и единичный оператор, не изменяющий структуру. Без изменения в следующее поколение USPEX переносит определенную долю наилучших структур из предыдущего поколения. Это гарантирует, что каждое поколение оказывается, по крайней мере, не хуже предыдущего. Однако в этом есть и обратная сторона. Поскольку наилучшие структуры участвуют в генерации новых поколений, код может заиклиться в одной области пространства поиска и сойтись преждевременно. Для этого в USPEX'е существует операция т.н. «старения». Если одна и та же структура является наилуч-

шей в достаточно большом количестве поколений подряд, то ей присваивается искусственно завышенное значение целевой функции, и постепенно код уходит из соответствующей области пространства поиска, тем самым повышая разнообразие элементов выборки.

Первым оператором наследования является оператор разрезания и склейки, впервые предложенный в работе [46] – два кластера разрезаются произвольно ориентированными плоскостями, проходящими через их центры масс, после чего половина первого кластера «склеивается» с половиной второго. Второй метод называется методом усредненного потомка. Оба кластера совмещаются так, чтобы совпадали их центры масс. Далее атом первого кластера соединяется с ближайшим атомом второго и на каждый получившийся отрезок в произвольном месте помещается атом потомка.

### 2.1.6 Полнота выборки. Fingerprint-техника.

Уже было отмечено, что результативность алгоритма напрямую зависит от того, насколько эффективно покрывается пространство вариантов при поиске. Поскольку эволюционные операторы статистически концентрируют точки внутри области притяжения одного из низколежащих минимумов, необходимо учитывать, что истинной глобальный минимум может находиться далеко от этой области. Для этого к каждому последующему поколению добавляется определенное количество структур, сгенерированных тем же способом, что структуры из первого поколения. Кроме того, в результате применения операторов может получиться несколько структур, которые отличаются друг от друга небольшими смещениями атомов и которые после идеальной релаксации будут представлять собой реплики одной и той же структуры. Такие случаи отбраковываются с помощью fingerprint-техники. Каждой структуре ставится в соответствие некоторая геометрическая характеристика, и если эти характеристики достаточно близки, код считает соответствующие структуры одинаковыми и исключает повторы. Для кластеров такой характеристикой является совокупность fingerprint-векторов  $F_i^{AB}$ , где А и В – различные сорта атомов. Каждый из элементов строится следующим образом. Рассмотрим функцию  $f^{AB}(r)$ , аналогичную используемой для вычисления структурного фактора в кристаллографии:

$$f_{AB}(R) = \frac{1}{N_A N_B} \sum_{A_j B_k} \frac{\delta(R - R_{jk})}{4\pi R_{jk}^2} \quad (2.1)$$

Здесь  $A_j$  –  $j$ -й атом сорта А,  $B_k$  –  $k$ -й атом сорта В.  $R_{jk}$  – расстояние между ними.  $\delta(R - R_{jk})$  – дельта-функция. Пусть  $R_{\max}$  – максимальное расстояние между атомами в кластере. Разобьем отрезок  $[0; R_{\max}]$  на равные части длиной  $\Delta$ .  $i$ -я координата fingerprint-вектора находится в виде

$$F_i^{AB} = \int_{(i-1)\Delta}^{i\Delta} f^{AB}(R) dR \quad (2.2)$$

Близость структур оценивается по угловому расстоянию между соответствующими векторами:

$$d_{mn} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{F_m F_n}{\|F_m\| \|F_n\|} \right) \quad (2.3)$$

Критерий «похожести» обычно делается не слишком строгим, чтобы не исключать близких структур, относящихся к областям притяжения различных минимумов. Для топологической классификации в данной работе был использован другой подход, описанный в параграфе 3.2.

## 2.2 Вычисление энергии структуры из первых принципов

Из вышесказанного следует, что при построении эволюционного алгоритма специфика задачи отражается в выборе представления пространства поиска, эволюционных операторов, а также целевой функции. Для исследуемых нами систем целевой функцией является энергия, поскольку именно минимум энергии обеспечивает стабильность свободного кластера. Существует множество подходов для расчета энергии атомных систем, от самых простых, где используются классические межатомные потенциалы, до квантовополевых, точно учитывающих многоэлектронные эффекты. Для расчетов энергии кластеров кремния оптимальным является использование методов теории функционала плотности (ТФП).

## 2.2.1 Электроны во внешнем поле

Кластер, как и любая другая квантовомеханическая система, описывается своим гамильтонианом:

$$\hat{H}_{\text{clust}} = \hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_{\text{nucl}} + \hat{H}_{\text{el-nucl}}. \quad (2.4)$$

Три слагаемых обозначают, соответственно, гамильтонианы электронной подсистемы, ядер и их взаимодействия. В большинстве случаев можно пользоваться приближением Борна-Оппенгеймера, суть которого заключается в том, что движение ионов объявляется «медленным» по сравнению с движением электронов. Это позволяет считать электроны движущимися в поле неподвижных ядер, а их энергию использовать как добавку к потенциалу межъядерного взаимодействия. В настоящей работе поиск оптимальной структуры отдельных кластеров ведется при нулевой температуре, поэтому положения ядер можно считать фиксированными. Таким образом полная энергия кластера складывается из энергии электронной подсистемы и энергии межъядерного взаимодействия. Вторая часть тривиальна, поэтому перейдем к рассмотрению электронов.

Гамильтониан системы  $N$  электронов с кулоновским взаимодействием, находящейся во внешнем поле с потенциалом  $v(\mathbf{r})$  имеет вид

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad (2.5)$$

где (в атомных единицах)

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \int \nabla \psi^\dagger(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} - \text{кинетическая энергия}, \quad (2.6)$$

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' - \text{кулоновская энергия}, \quad (2.7)$$

$$\hat{V} = \int v(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} - \text{энергия взаимодействия с внешним полем}, \quad (2.8)$$

а  $\psi(\mathbf{r})$  – полевые операторы. Обратим внимание, что вся информация о конкретном виде атомной системы содержится лишь в слагаемом  $\hat{V}$ .

## 2.2.2 Теоремы Хоэнберга–Кона

В стандартной квантовой механике энергия основного состояния находится как минимальное собственное значение гамильтониана на множестве волновых



функций:

$$E_0 = \min_{|\Psi\rangle} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (2.9)$$

откуда также находится и волновая функция основного состояния  $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ .

В 1964 году Хоэнберг и Кон предложили альтернативный подход [47], где вместо волновой функции центральную роль играет электронная плотность  $\langle \Psi | \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = n(\mathbf{r})$ . В основе этой теории лежат две теоремы:

1. Двум потенциалам  $v(\mathbf{r})$  и  $\tilde{v}(\mathbf{r})$ , отличающимся более, чем на константу, соответствуют разные электронные плотности основного состояния взаимодействующих электронов  $n(\mathbf{r})$  и  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ , находящиеся под действием этих потенциалов.

Следствием является то, что электронная плотность однозначно определяет внешний потенциал, а значит и все свойства системы. В частности, сумма кинетической и кулоновской энергий являются универсальным (не зависящим от атомной конфигурации) функционалом электронной плотности:  $F[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle$ .

2. Для любого числа частиц  $N \in \mathbb{N}$  и любого потенциала  $v(\mathbf{r})$  существует функционал  $F[n]$ , такой, что функционал

$$E_{(v,N)}[n] = F[n] + \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

достигает минимума на плотности основного состояния  $N$  взаимодействующих электронов в потенциале  $v(\mathbf{r})$ . Соответствующее минимальное значение равно энергии основного состояния.

Из теорем Хоэнберга – Кона очевидно принципиальное преимущество по сравнению со стандартным подходом на основе волновых функций. Вместо поиска функции от  $3N$  переменных нужно отыскать функцию трех переменных – электронную плотность  $n(\mathbf{r})$ , минимизирующую функционал  $E[n(\mathbf{r})]$ . Несмотря на это, теоремы Хоэнберга–Кона описывают лишь формальную часть ТФП. Практический рецепт ее применения выражается уравнениями Кона и Шэма.

### 2.2.3 Уравнения Кона – Шэма

В основе практического применения ТФП лежит использование подхода, разработанного Коном и Шэмом в 1965 году [48]. В этом методе задача со взаимодействием сводится к задаче о невзаимодействующих частицах, движущихся в эффективном одночастичном потенциале.

Рассмотрим систему  $N$  невзаимодействующих фермионов, движущихся в потенциале  $v_s(\mathbf{r})$ . Волновая функция такой системы определяется как слетэровский детерминант из орбиталей  $\phi_i(\mathbf{r})$ , являющихся решениями одночастичного уравнения Шрёдингера:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

Плотность в такой системе:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.12)$$

К данной невзаимодействующей системе можно применить теорему Хоэнберга–Кона и получить, что плотность основного состояния данной *невзаимодействующей* системы однозначным образом определяет потенциал  $v_s(\mathbf{r})$ , а через него – все свойства системы. В частности, функционалами плотности являются кинетическая энергия невзаимодействующего газа:

$$T_s[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

и его полная энергия

$$E_{v_s}[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})v_s(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

Кроме уравнений (2.11) и (2.12), плотность может быть определена из условия стационарности функционала энергии  $\delta E_{v_s}/\delta n(\mathbf{r}) = 0$ :

$$\frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) - \mu_s = 0, \quad (2.15)$$

где  $\mu_s$  множитель Лагранжа, возникающий из условия  $\int n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = N$ . Вернемся теперь к взаимодействующей системе с функционалом энергии (2.10). Далее

выделим в функционале  $F[n]$  кинетическую энергию  $T_s[n(\mathbf{r})]$  *невзаимодействующего* электронного газа с плотностью  $n(\mathbf{r})$  и *классическую* часть кулоновского взаимодействия (Хартриевский вклад)

$$U_H = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.16)$$

Оставшаяся часть  $F$  называется, по определению, *обменно-корреляционным* функционалом  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ . В таком представлении функционал энергии имеет вид

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

Здесь важно, что выделить функционал  $T_s[n(\mathbf{r})]$ , определенный на множестве плотностей не взаимодействующих фермионов, как часть функционала  $E[n(\mathbf{r})]$ , определенного на плотностях взаимодействующего газа, можно лишь если предположить, что любой взаимодействующей системе соответствует некоторая не взаимодействующая с такой же плотностью. Это утверждение является ключевым в подходе Кона–Шэма. Приняв его, запишем уравнение Эйлера–Лагранжа для взаимодействующей системы:

$$\frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \phi(\mathbf{r}) + \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) - \mu = 0. \quad (2.18)$$

Здесь  $\phi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}')/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  – классический потенциал,  $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]/\delta n(\mathbf{r})$  – обменно-корреляционный потенциал,  $\mu$  – множитель Лагранжа. Если мы требуем, чтобы (2.18) и (2.15) давали одинаковые плотности, нужно в (2.15) положить внешний потенциал  $v_s(\mathbf{r})$  равным  $v_s(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) + \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ . Это означает, что найти плотность взаимодействующего электронного газа можно решив систему самосогласованных уравнений Кона – Шэма:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.20)$$

Таким образом задача о взаимодействующем электронном газе сведена к одночастичной задаче о движении в эффективном потенциале

$$v_{\text{eff}} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

Решение этого уравнения конкретизирует вид функционала кинетической энергии  $T_s[n(\mathbf{r})]$ :

$$T_s[n(\mathbf{r})] = \sum_i^N \varepsilon_i - \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.22)$$

и полной энергии

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.23)$$

## 2.2.4 Приближения для обменно-корреляционного функционала

*a) Приближение локальной плотности (local density approximation, LDA).* Локальное приближение для функционала плотности строится на предположении о том, что плотность обменно-корреляционной энергии неоднородного электронного газа в точке  $\mathbf{r}$  равна плотности обменно-корреляционной энергии однородного электронного газа с постоянной плотностью, равной плотности неоднородного газа в той же точке  $\mathbf{r}$ . Таким образом,

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.24)$$

где  $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\mathbf{r})$  – обменно-корреляционный потенциал для приближения локальной плотности. Выражение для обменной часть этого потенциала известно точно, а корреляционная часть берется из сопоставления с многочастичными расчетами. Одно из весьма точных и широко используемых выражений для локального обменно-корреляционного функционала было получено в работе [49].

*b) Обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation, GGA)* Следующим шагом, уточняющим  $E_{xc}$  является введение в рассмотрение зависимости от градиента плотности:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.25)$$

В связи с введением градиента, такие функционалы называют «полулокальными». Для многих свойств, в частности, для исследования геометрии кластеров, градиентное приближение дает лучшие результаты по сравнению с локаль-

ным приближением. Одними из наиболее широко распространенных градиентных функционалов является потенциал PBE (по инициалам авторов) [50].

### 2.2.5 Метод суперъячеек

Для расчета геометрии и электронной структуры кластеров нами был использован метод суперъячеек, заключающийся в том, что вместо рассмотрения отдельного кластера, расчет ведется для периодической решетки, в каждой из ячеек которой находится кластер (рис.2.3).

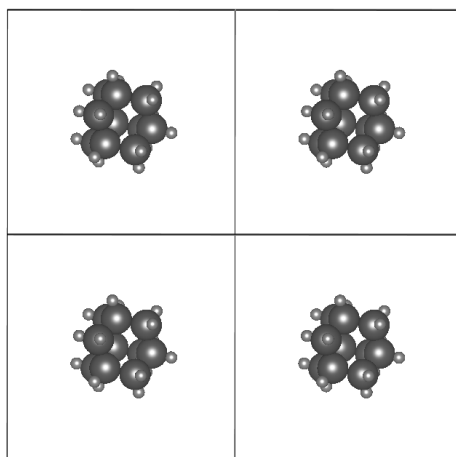


Рисунок 2.3: Метод суперъячеек: элементарная ячейка решетки содержит кластер, окруженный достаточно большим слоем вакуума, чтобы волновые функции соседей не перекрывались.

При этом, для того, чтобы расчет корректно описывал свойства изолированной частицы, необходимо, чтобы слои вакуума, разделяющие эти частицы, были достаточно большими. В противном случае будет возникать взаимодействие соседних кластеров, что приведет к искажению структуры

Несмотря на ресурсоемкость, такой подход оправдан тем, что при этом используется гибкий и универсальный вычислительный аппарат, разработанный для применения ТФП к кристаллическим структурам.

## 2.2.6 Решение уравнений Кона–Шэма в базисе из плоских волн

Из построения метода суперъячеек следует, что электроны в такой системе движутся в периодическом потенциале  $v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ , где  $\mathbf{R}$  – вектор ячейки. Из теоремы Блоха [51] следует, что собственные функции одноэлектронного гамильтониана  $\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r})$  имеют вид

$$\phi_{nk}(\mathbf{r}) = u_{n,k}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (2.26)$$

где  $u_{n,k}(\mathbf{r})$  – функция с тем же периодом, что и потенциал  $v(\mathbf{r})$ . В связи с периодичностью, она может быть представлена в виде суммы

$$u_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_m c_{n,m} \exp(i\mathbf{G}_m \mathbf{r}), \quad (2.27)$$

где  $\mathbf{G}_m$  – векторы обратной решетки. Эффективный потенциал в уравнении Кона–Шэма (2.19) тоже является периодическим в связи с общей трансляционной симметрией, поэтому его решения тоже можно искать в виде (2.26). Орбитали  $\phi_i(\mathbf{r})$  можно представить как

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \frac{1}{V} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle, \quad (2.28)$$

где  $c_{i,\mathbf{q}}$  – коэффициенты разложения по ортонормированному базису из плоских волн:

$$\langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \quad (2.29)$$

Подставляя это разложение в уравнение Кона–Шэма, приходим к системе линейных уравнений на коэффициенты  $c_{i,m}$

$$\sum_{m'} (|\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}|^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'})) c_{i,m} = \varepsilon_{i,m} c_{i,m}, \quad (2.30)$$

где  $v_{\text{eff}}(\mathbf{G}_m)$  – Фурье-образ эффективного потенциала (2.21).

## 2.2.7 Псевдопотенциалы

Известно, что наиболее физически важные свойства материалов определяются в большей степени поведением валентных электронов, а не электронами

внутренних оболочек. В то же время учет сильносвязанных электронов ионного остова (кора) в базисе плоских волн требует огромного числа базисных функций для их корректного описания. Таким образом мы приходим к ситуации, когда электроны ионного остова, будучи менее важными, требуют большей части вычислительных ресурсов. Эта проблема решается путем использования приближения псевдопотенциалов, в котором сильный потенциал ядра заменяется более «мягким» псевдопотенциалом ионного остова.

Физически большое число базисных плоских волн, необходимых для описания электронов в потенциале ядра, можно объяснить так: если представить частицу с энергией  $E$  в потенциальной яме глубиной  $V_0$ , то ее волновой вектор вне ямы будет пропорционален  $\sqrt{E}$ , а внутри ямы —  $\sqrt{E + V_0}$ , то есть внутри ямы длина волны будет меньше. Учитывая, что в области внутренних оболочек  $V = -\frac{1}{r}$ , очевидно, что количество членов разложения будет очень большим из-за большого значения волнового вектора, т.е. волновая функция будет сильно осциллировать. При отсутствии столь сильных осцилляций скорость расчета волновой функции должна сильно возрасти.

Суть метода псевдопотенциала состоит в замене совокупности глубокого притягивающего потенциала ядра и экранирующего отталкивания внутренних электронов эффективным псевдопотенциалом, в котором движутся валентные электроны.

Важным в теории псевдопотенциала является требование совпадения волновых функций, рассчитанных с помощью псевдопотенциала и полученных из точного учета всех электронов и ядра на расстояниях, больших, чем характерный атомный радиус обрезания  $r_s$ .

## 2.3 Квазиньютоновская локальная оптимизация

В наших расчетах для локальной оптимизации был использован метод Бройдена – Флетчера – Гольдфарба – Шанно [52]. Этот метод относится к квазиньютоновским методам гладкой безусловной оптимизации. Опишем кратко этот алгоритм в контексте первопринципной релаксации в рамках теории псевдопотенциала.

Вначале сделаем уточнение по поводу записи целевой функции. Ею в нашем случае является энергия электрон-ионной системы, как функция ионных координат. Ее можно записать в виде суммы кулоновской энергии взаимодействия ионов и полной энергии системы электронов, взаимодействующих с ионами:

$$E(\mathbf{R}) = V_{\text{Coul}}(\mathbf{R}) + E_{\text{el}}[\Psi(\mathbf{r})](\mathbf{R}), \quad (2.31)$$

где  $\mathbf{R}$  — совокупность ионных координат, а  $\Psi(\mathbf{r})$  — волновая функция электронов в заданном потенциале неподвижных ионов. Квадратные скобки указывают, что  $E_{\text{el}}$  является функционалом от волновой функции, но функцией от  $\mathbf{R}$ . Поскольку поиск ведется в пространстве ионных координат, рассмотрим каким образом  $E_{\text{el}}[\Psi(\mathbf{r})](\mathbf{R})$  зависит от  $\mathbf{R}$ . Если рассматривать электроны только в основном состоянии, энергия электронов является функционалом электронной плотности (2.17). В этом функционале явную зависимость от  $\mathbf{R}$  имеет только член с внешним потенциалом  $\int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ . Однако неявно от ионных координат зависит также и плотность электронов  $n(\mathbf{r})$ , т. к. она является функционалом внешнего потенциала  $v$ . Чтобы подчеркнуть вышесказанное будем записывать потенциал и плотность в виде  $v(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  и  $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ , а полную энергию электронной системы — как  $E_{\text{el}}[n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})](\mathbf{R})$ .

Теперь перейдем собственно к алгоритму поиска локального минимума. Необходимым условием экстремальности является равенство нулю сил, действующих на ионы:

$$\mathbf{F} = -\nabla E(\mathbf{R}) = 0 \quad (2.32)$$

Поиск осуществляется путем последовательного приближения от некоторой начальной точки  $\mathbf{R}_0$  в пространстве поиска к точке, достаточно близкой к решению через промежуточные приближения  $\mathbf{R}_k$ . Способ перехода от  $\mathbf{R}_k$  к  $\mathbf{R}_{k+1}$  является главным отличием одного алгоритма от другого. Алгоритм BFGS относится к классу алгоритмов поиска вдоль направления, в которых при переходе к следующей итерации сначала выбирается направление  $\mathbf{p}_k$ , а затем  $\mathbf{R}_{k+1}$  находится как  $\mathbf{R}_{k+1} = \mathbf{R}_k + \alpha_k \mathbf{p}_k$ , где число  $\alpha_k$  определяется согласно некоторым дополнительным правилам. Наиболее очевидным является поиск вдоль наиболее быстрого спуска, когда направление поиска определяется наиболее быстрым уменьшением функции  $E(\mathbf{R})$ , т.е.  $\mathbf{p}_k = -\nabla E(\mathbf{R}_k)$ . Однако часто такой метод сходится очень медленно. Намного быстрее сходятся ньютоновские методы, используя



щие тейлоровское разложение целевой функции до членов второго порядка:

$$E(\mathbf{R}_k + \mathbf{p}) \approx E(\mathbf{R}_k) + \mathbf{p}^T \nabla E(\mathbf{R}_k) + \frac{1}{2} \mathbf{p}^T \mathbf{H}_k \mathbf{p}, \quad (2.33)$$

здесь  $\mathbf{H}_k$  — матрица Гесса,  $\frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_j}$ , рассчитанная в точке  $\mathbf{R}_k$ .

Направление  $\mathbf{p}$  определяется как

$$\nabla_{\mathbf{p}} E(\mathbf{R}_k + \mathbf{p}) = 0, \quad (2.34)$$

то есть

$$\nabla E(\mathbf{R}_k) + \mathbf{H}_k \mathbf{p} = 0, \quad (2.35)$$

а значит  $\mathbf{p}$  находится как

$$\mathbf{p} = -\mathbf{H}_k^{-1} \nabla E(\mathbf{R}_k). \quad (2.36)$$

Главным недостатком метода Ньютона является необходимость вычисления вторых производных. Особенно это существенно при работе с функционалом плотности. Действительно, вычислим градиент  $\nabla E_{\text{el}}[n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})](\mathbf{R})$ :

$$\nabla E_{\text{el}}[n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})](\mathbf{R}) = \frac{dE_{\text{el}}[n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})](\mathbf{R})}{d\mathbf{R}} = \frac{\partial E_{\text{el}}[n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})](\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} + \frac{\delta E_{\text{el}}[n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})](\mathbf{R})}{\delta n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})} \frac{\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}} \quad (2.37)$$

Так как мы рассматриваем основное состояние, по теореме Хоэнберга-Кона вариация функционала в последнем слагаемом равна нулю, а учитывая, что в явном виде ионные координаты входят только в слагаемое с внешним потенциалом, получаем довольно простое выражение для градиента:

$$\nabla E_{\text{el}}[n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})](\mathbf{R}) = \int \frac{\partial v(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}} n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.38)$$

Из этого выражения, вместе с тем, следует, что при вычислении вторых производных возникает необходимость в вычислении производных от плотности по ионным координатам, что сложно, учитывая неявный характер взаимосвязи  $n$  и  $\mathbf{R}$ . Поэтому, вместо точного гессиана  $\mathbf{H}_k$  прибегают к использованию приближений  $B_k$ , основанных на знании градиентов. Методы, использующие приближения для гессиана, образуют класс квазиньютоновских методов. Эти методы исходят из следующего равенства, с хорошей точностью выполняющегося вблизи локального минимума:

$$\nabla E(\mathbf{R} + \mathbf{p}) \approx \nabla E(\mathbf{R}) + \mathbf{H}_k \mathbf{p}, \quad (2.39)$$

Заменив  $\mathbf{R}$  на  $\mathbf{R}_k$ , а  $\mathbf{p}$  на  $\mathbf{R}_{k+1} - \mathbf{R}_k$  мы получаем равенство

$$\mathbf{H}_k(\mathbf{R}_{k+1} - \mathbf{R}_k) \approx \nabla E(\mathbf{R}_{k+1}) - \nabla E(\mathbf{R}). \quad (2.40)$$

Откуда следует основное уравнение на приближение гессиана  $\mathbf{B}_{k+1}$  (квази-ньютоновское условие):

$$\mathbf{B}_{k+1} \mathbf{s}_k = \mathbf{y}_k, \quad (2.41)$$

где  $\mathbf{s}_k = \mathbf{R}_{k+1} - \mathbf{R}_k$ ,  $\mathbf{y}_k = \nabla E(\mathbf{R}_{k+1}) - \nabla E(\mathbf{R})$ . Обычно, кроме этого условия, на  $\mathbf{B}_{k+1}$  накладываются дополнительные требования, такие как симметричность (которую имеет точный гессиан), а также малый ранг поправки  $\mathbf{B}_{k+1} - \mathbf{B}_k$ . Таким образом существует большая свобода при построении рекуррентной связи  $\mathbf{B}_{k+1}$  и  $\mathbf{B}_k$ . Один из наиболее эффективных способов конструирования  $\mathbf{B}_{k+1}$  дается формулой, лежащей в основе алгоритма BFGS:

$$\mathbf{B}_{k+1} = \mathbf{B}_k - \frac{\mathbf{B}_k \mathbf{s}_k \mathbf{s}_k^T \mathbf{B}_k}{\mathbf{s}_k^T \mathbf{B}_k \mathbf{s}_k} + \frac{\mathbf{y}_k \mathbf{y}_k^T}{\mathbf{y}_k^T \mathbf{s}_k} \quad (2.42)$$

В качестве начального приближения  $\mathbf{B}_0$  может быть использована любая положительно определенная матрица, зачастую выбирается единичная.

## Глава 3

# Структура кластеров и классификация изомеров

В настоящей главе приводятся результаты эволюционного поиска оптимальных структур кластеров из чистого кремния:  $\text{Si}_7$ ,  $\text{Si}_{10}$ , а также кластеров, пассивированных кремнием  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  с  $m = 1 \dots 11$ . Значительное внимание уделяется не только конфигурациям, соответствующим минимальной энергии, но и метастабильным структурам. Описывается метод обработки промежуточных данных эволюционного алгоритма, позволяющий выделить структурные изомеры исследуемых соединений.

### 3.1 Параметры эволюционного расчета

Опишем вкратце технические характеристики стандартной эволюционной процедуры расчета, а также первопринципной релаксации. Для каждого из кластеров  $\text{Si}_7$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  размер поколений равнялся 40 представителям. Размер первого поколения мы брали в 2–3 раза большим, поскольку на этапе инициализации происходит случайная выборка, и здесь наиболее важно, чтобы алгоритмом была исследована как можно большая часть пространства атомных конфигураций. При оценке и релаксации каждого поколения мы использовали постепенное увеличение точности. Уточнение происходило в 5 этапов, каждый из которых представлял собой первопринципный расчет, выполненный в программе Quantum ESPRESSO [53]. Размер вакуумного слоя между кластерами в методе

суперъячеек был найден с помощью исследования на неизменяемость результатов и составил  $10 \text{ \AA}$ . Релаксация велась до достижения точности в  $3 \cdot 10^{-3} \text{ Ry}$  по энергии, при этом силы, действующие на атомы, не превосходили  $3 \cdot 10^{-3} \text{ Ry}/a_0$ . Ошибка самосогласованного расчета энергии электронов равнялась  $1 \cdot 10^{-8} \text{ Ry}$ . Энергия обрезания в базисе плоских волн —  $20 \text{ Ry}$ . Для обменно-корреляционной энергии использовалось локальное приближение (LDA). Типичная картина сходимости эволюционного алгоритма показана на рис. 3.1.

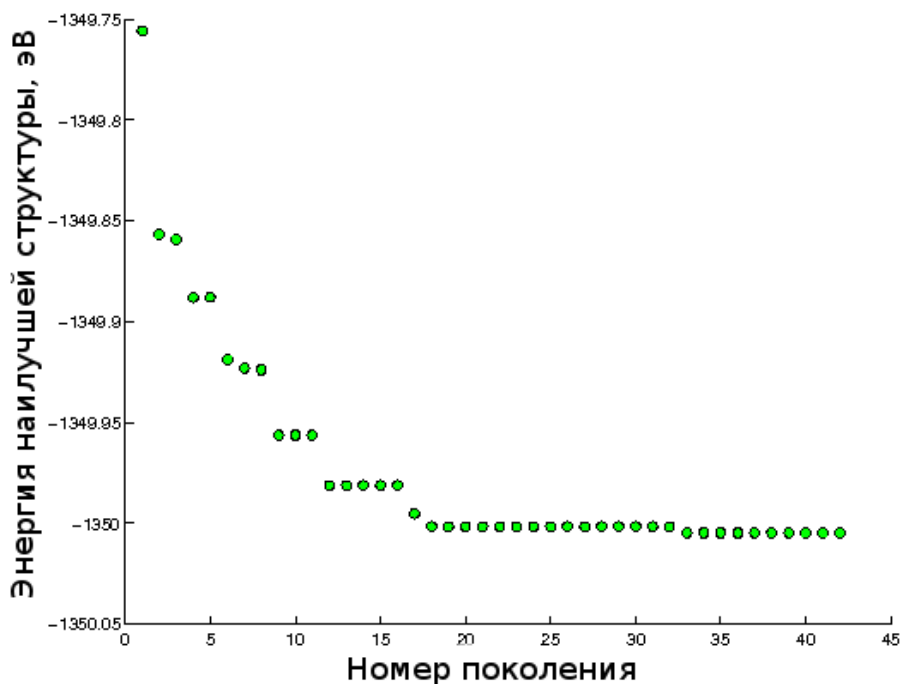


Рисунок 3.1: Сходимость по энергии при поиске глобального минимума кластера  $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$  в USPEX. По оси ординат отложены минимальные энергии в каждом из поколений.

## 3.2 Топологическая классификация структур-кандидатов.

Из графика на рис. 3.1 видно, что для нахождения наилучшей структуры необходим пересчет нескольких десятков поколений. Это означает, что, учитывая 40–50 структур в одном поколении, в общей сложности необходимо около 2000 первопринципных расчетов. Поэтому их точность приходится выставлять относительно невысокой, чтобы весь расчет укладывался в разумное время. При

тех параметрах, которые мы использовали (см. выше), общее время расчета для каждого кластера составляло 15–20 дней. Зачастую, как показало дополнительное исследование, невысокая точность приводила к ошибкам, особенно в тех случаях, когда для кластеров характерно наличие большого количества низколежащих по энергии изомеров. При этом та структура, которая была определена как глобальный минимум, при более точном расчете уступала место другим структурам-кандидатам.

Очевидным путем решения был бы высокоточный пересчет структур последнего поколения. Однако здесь необходимо принять во внимание, что при приближении к решению, алгоритм генерирует большое число похожих структур, отличающихся лишь небольшими сдвигами атомов. Так, при поиске стабильной структуры кластера  $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$  в последнем поколении из 34 структур только 2 являются топологически разными, остальные — их реплики.

Поэтому, во-первых, нужно анализировать не только последнее поколение, но и весь остальной массив структур-кандидатов. Во-вторых, необходим инструмент сортировки, способный выделить из всего массива структурных данных лишь различные структуры. Заметим, что мера «различности» структур — во многом вопрос удачного определения. Нами был использован метод топологической классификации, основанный на спектральной теории графов [30].

Суть метода состоит в следующем. Каждой структуре, которая получается после релаксации, ставится в соответствие граф, вершины которого соответствуют атомам, а ребра — связям. Математическим представлением этого графа является матрица смежности. В наиболее простом варианте, элемент этой матрицы  $a_{ij}$ , где  $i$  и  $j$  — номера вершин, равен единице, если между  $i$ -м и  $j$ -м атомами существует связь и нулю, если связи нет, или если  $i = j$ . При этом, наличие или отсутствие связи определяется расстоянием между соответствующими атомами. Формально выражение можно записать через ступенчатую  $\theta$ -функцию Хевисайда

$$a_{ij} = 1 - \theta(R_{ij} - D_{ij}) = \begin{cases} 1, & R_{ij} < D_{ij}; \\ 0, & R_{ij} > D_{ij} \text{ или } R_{ij} = 0, \end{cases} \quad (3.1)$$

где  $R_{ij}$  — расстояние между атомами, а  $D_{ij}$  — некоторое характерное расстояние, зависящее от сортов  $i$ -го и  $j$ -го атомов.

Сама же мера близости структур вводится через решение задачи на собственные значения матрицы смежности. Расстояние между структурами определяется как евклидово расстояние между собственными векторами, соответствующими максимальным собственным числам матриц смежности этих структур. Причем, эти векторы, оказывается, удобно брать со следующей нормировкой:

$$S_i = \sqrt{N} \lambda^{\max} v_i^{\max, \text{sorted}}. \quad (3.2)$$

Здесь  $N$  — число атомов (вершин графа),  $\lambda^{\max}$  — максимальное собственное значение матрицы  $a_{ij}$ , а  $v_i^{\max, \text{sorted}}$  — соответствующий собственный вектор, нормированный на единицу, с сортированными по возрастанию значениями координат. В такой нормировке  $S_i$  получили название SPRINT-координат (от *Social PeRmutation INvariant*). Помимо очевидного преимущества в виде инвариантности относительно поворотов системы координат и перестановок атомов,  $S_i$  эффективно характеризуют топологию структуры, поскольку являются обобщением координационных чисел, в которых учитывается не только число ближайших соседей но и поправка, зависящая от того, сколько ближайших атомов у соседей.

Для наглядности приведем следующий пример. Рассмотрим две структуры из четырех атомов — ромбическую и тетраэдрическую. На рисунке 3.2 представлены графы этих структур, где возле каждой вершины указаны соответствующие SPRINT-координаты.

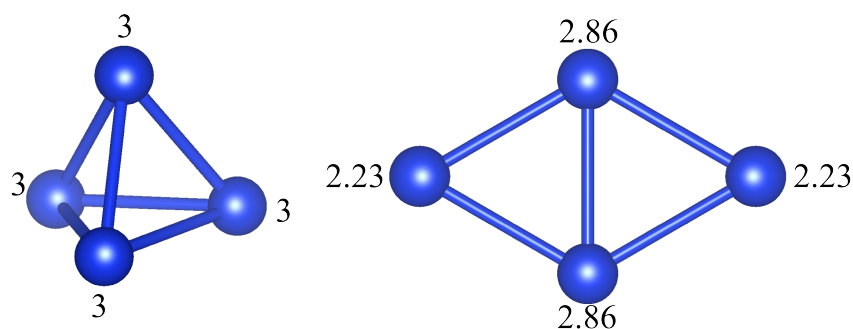


Рисунок 3.2: SPRINT-координаты для двух структур: тетраэдрической и ромбической. Для тетраэдра  $S_i$  совпадают с координационными числами атомов, а у ромба — слегка отличаются, отражая при этом особенности всей структуры.

Видно, что эти числа в первом случае совпадают с координационными числами атомов, а во втором — несколько отличаются. Для ромбической структуры, отличие  $S_i$  от тройки у атомов, лежащих на вертикальной оси симметрии обусловлено тем, что число соседей у атомов, с которыми они непосредственно связаны, в среднем меньше трех. Этим же объясняется и то, что у атомов на горизонтальной оси SPRINT-координаты больше двойки. Таким образом, в некотором смысле координаты  $S_i$  имеют более «дальнодействующий» характер, чем простые координационные числа и отражают особенности всей структуры.

Для гибкости метода оказывается более удобным в определении  $a_{ij}$  вместо ступенчатой функции использование сглаженной ступеньки. Среди множества вариантов мы выбрали выражение через дополнительную функцию ошибок  $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$ :

$$a_{ij} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{R_{ij} - D_{ij}}{\sqrt{2}\sigma} \right), \quad (3.3)$$

где  $\sigma$  — ширина размытия ступеньки.

Теперь, когда введены топологические координаты кластеров, можно определить меру различия кластеров  $A$  и  $B$  в виде

$$\rho_{AB} = |\mathbf{S}^A - \mathbf{S}^B| = \left[ \sum_i (S_i^A - S_i^B)^2 \right]^{1/2}, \quad (3.4)$$

которую мы будем называть топологическим расстоянием. Для удобства мы пронумеровали все структуры в соответствии с тем, какое место они занимают на энергетической шкале. Таким образом, структура №1 соответствует найденному эволюционным алгоритмом глобальному минимуму. На рисунке 3.3 представлены расстояния от 1-й структуры до  $N$ -й, вычисленные для эволюционного расчета кластера  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ .

Из рисунка видно, что приблизительно 200 структур-кандидатов имеют одинаковую топологию с глобальным минимумом. В среднем это составляет по 5 структур на поколение. Кроме того, можно заключить, что расстояние между топологически разными структурами  $\delta \gtrsim 0.5$ . Критерий отнесения двух структур  $A$  и  $B$  к одному классу эквивалентности можно записать в виде:

$$\rho_{AB} < \delta, \quad (3.5)$$

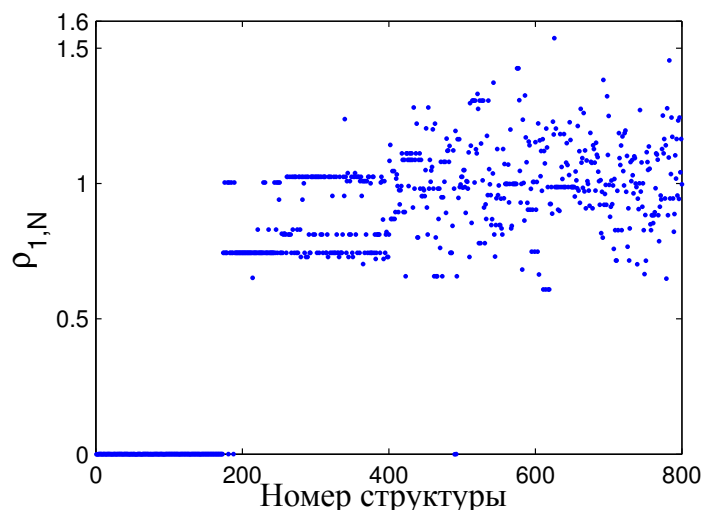


Рисунок 3.3: Топологическое исследование эволюционного расчёта  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ .

Показаны топологические расстояния от всех структур-кандидатов (упорядоченных по возрастанию энергии) до структуры-глобального минимума.

причем параметр  $\delta$  как показала практика, может существенно варьироваться от одного химического состава кластера к другому. То же самое можно сказать и о выборе оптимального значения размытия  $\sigma$  в формуле (3.3). В итоге, для достижения наибольшей эффективности сортировки структурных данных необходимо вручную подбирать параметры  $\delta$ ,  $\sigma$ , а так же характерные межатомные расстояния  $D_{ij}$ .

В настоящей работе после топологической классификации структур-кандидатов из них выбираются наиболее низколежащие по энергии структуры, находящиеся в пределах 0.1–0.2 эВ. Эти структуры пересчитываются с улучшенными параметрами (силы не больше  $10^{-3}$  Ry/ $a_0$ , погрешность энергии  $10^{-4}$  Ry, вакуумный слой 15 Å, энергия обрезания 40 Ry).

Кроме постобработки данных и уточнения глобального минимума, топологическая классификация может быть использована и для исследования изомеров — кластеров с одинаковым составом, но различным расположением атомов.



### 3.3 Результаты глобальной структурной оптимизации. Наилучшие структуры

Первым соединением, которое было исследовано в диссертационной работе стал кластер  $\text{Si}_7$ . Структура этого кластера была многократно изучена теоретически как с помощью эмпирических потенциалов, так и с помощью первопринципных подходов [31, 35, 54]. В самых ранних работах для построения пробных структур применялись симметричные подходы. Кроме того,  $\text{Si}_7$  — один из немногих кластеров, для которого доступны экспериментальные данные. Структуры, найденные в этих работах совпадают с точностью до небольшой поправки к длинам связей и согласуются с найденной нами (рис. 3.4)

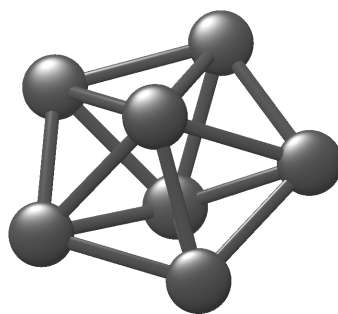


Рисунок 3.4: Оптимальная структура  $\text{Si}_7$

Как видно из рисунка, кластер обладает осью симметрии 5-го порядка и плоскостью симметрии (группа  $C_{5h}$ ). Кластер можно описать как две равные правильные пятиугольные пирамиды с общим основанием. Расстояние между соседними вершинами пятиугольника равно  $2.47 \text{ \AA}$ , от каждой вершины пятиугольника до вершины пирамиды —  $2.44 \text{ \AA}$ . Оба эти расстояния больше чем межатомное расстояние в объемном кремнии, которое составляет  $2.35 \text{ \AA}$ . Наличие 5 связей у атомов в вершинах пирамид кажется необычным, учитывая что валентность кремния равна четырем. Чтобы объяснить это отличие рассмотрим области с максимальной электронной плотностью (рис. 3.5).

Видно, что электронное облако не локализовано вдоль соединяющей атомы прямой, т. е. наблюдается отклонение от наиболее часто встречающейся и более энергетически выгодной схемы, когда кремний соединен с четырьмя соседними атомами по схеме  $\sigma$ -связи, образованной  $sp^3$ -гибридизованными электронами внешней оболочки. Это связано, судя по всему с тем, что атомы кремния

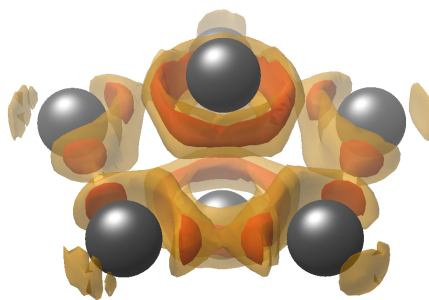


Рисунок 3.5: Изоповерхности распределения электронной плотности в  $\text{Si}_7$

в таком количестве не могут выстроиться так, чтобы образовывались тетраэдрические углы между связями. Дальше мы увидим, что этого можно достичь при пассивации кластеров водородом.

Влияние пассивации на структуру кластеров мы изучали на примере ряда  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ , где  $m$  пробегает ряд  $0 \dots 11$ . Число  $m$  мы далее будем называть степенью пассивации. Оптимальные структуры этих кластеров показаны на рисунке 3.6.

Обсуждение структур начнем с непассивированного кластера  $\text{Si}_{10}$ . Так же как и  $\text{Si}_7$ , этот кластер изучался во многих исследованиях, результаты которых совпадают с нашими с точностью до небольших различий в длинах связей. Кластер имеет вид треугольной призмы, у которой напротив основания и каждой из боковых граней расположено по атому кремния. Группа симметрии —  $C_{3v}$ . Так же как и в  $\text{Si}_7$ , видно наличие больших координационных чисел у атомов кремния. Опять же, координационные числа не имеют прямого физического объяснения через число спаренных электронов, так как связь имеет нелокальный характер.

Форма найденного кластера также ставит вопрос о длине связи. Если в предыдущем примере было всего две длины, характеризующие геометрию структуры, то здесь число различных расстояний равно 6. Длины связей, изображенных на рисунке 3.7 равны:  $d_{12} = 2.34 \text{ \AA}$ ,  $d_{23} = 2.70 \text{ \AA}$ ,  $d_{24} = 2.45 \text{ \AA}$ ,  $d_{26} = 2.49 \text{ \AA}$ ,  $d_{46} = 2.48 \text{ \AA}$ ,  $d_{56} = 2.54 \text{ \AA}$ . Разброс в расстояниях свидетельствует о невозможности однозначного определения длины связи для этого кластера.

Перейдем теперь к пассивированным структурам. Уже при добавлении к кластеру двух атомов водорода вид оптимальной структуры существенно меняется. Эта закономерность справедлива для всех  $m$ , за исключением случаев  $\text{Si}_{10}\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_{10}$  и  $\text{Si}_{10}\text{H}_{12}$ , где результат эволюционного расчета показывает схожую гео-

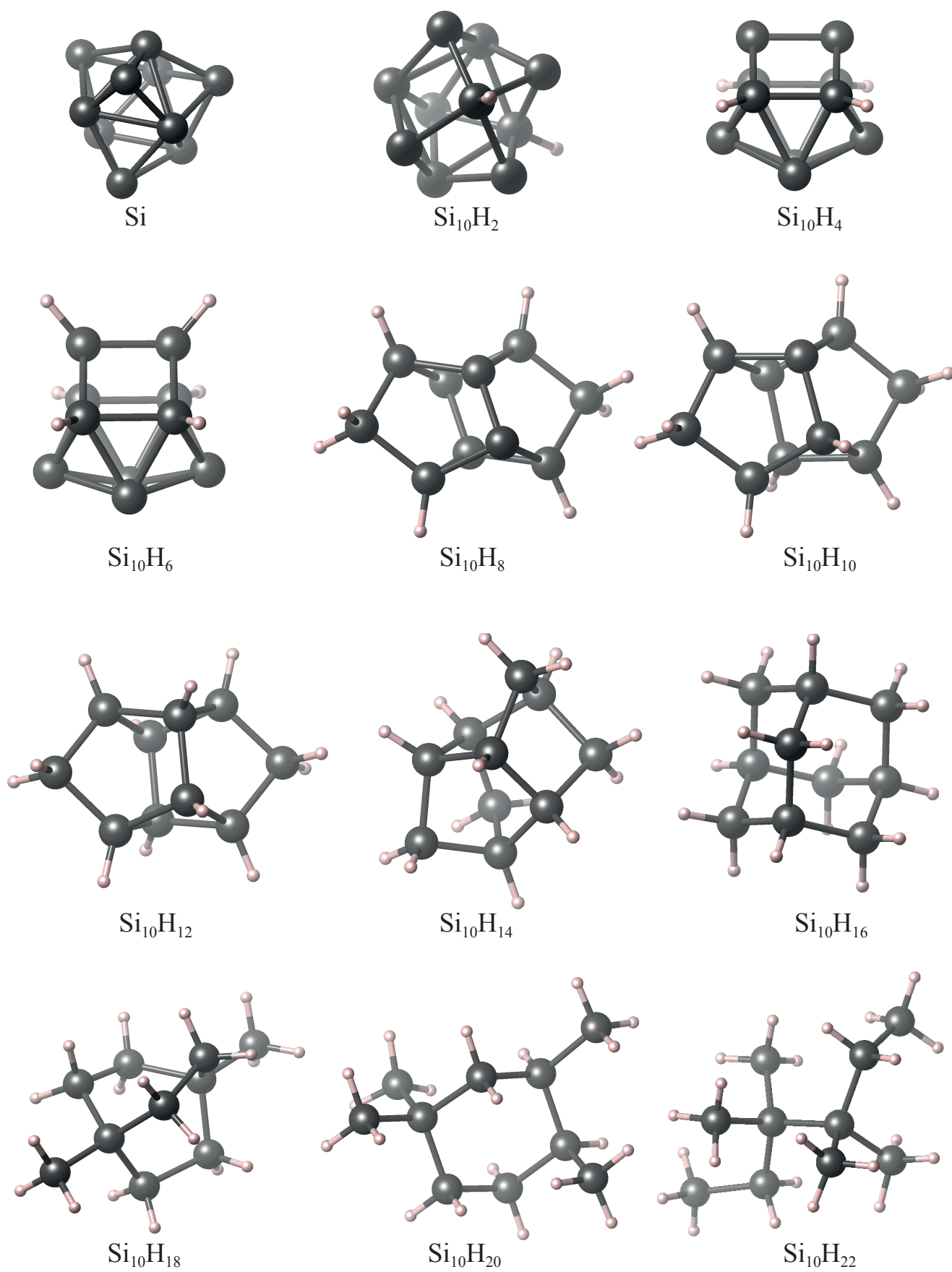


Рисунок 3.6: Оптимальные структуры кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$

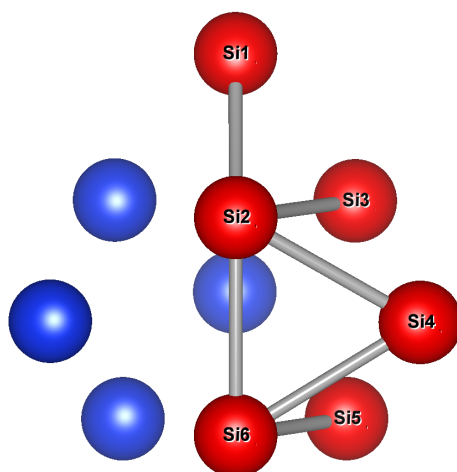


Рисунок 3.7: «Неприводимые» связи в структуре  $\text{Si}_{10}$  — отрезки, не переходящие друг в друга под действием операций симметрии

метрию. Своеобразной поворотной точкой является случай кластера  $\text{Si}_{10}\text{H}_{12}$ . Начиная с  $m = 6$  у всех атомов кремния 4 соседа. При этом длины связей кремний-кремний совпадают с межатомным расстоянием в объемном кремнии с точностью до 2 – 3 %.

Кластер  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ , кроме высокой симметрии (группа тетраэдра,  $T_d$ ), примечателен тем, что его можно получить путем «вырезания» из алмазной решетки, соответствующей объемному кремнию и присоединения атомов водорода к разорванным связям. Эта структура представляет собой один из редких примеров, когда соображения симметрии дают правильный результат — именно ее использовали в большинстве случаев при теоретических исследованиях микроскопических свойств малых кремниевых кластеров в отсутствие данных о расположении атомов [55, 56]. Что касается экспериментальных данных, на сегодняшний день такие кластеры синтезированы не были, хотя существует аналогичный кластер на основе углерода  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , адамантан [57], соединения которого нашли широкое применение в медицине. Наиболее близким соединением, содержащим алмазоподобный остов из атомов кремния является синтезированный в 2005 году сила-адамантан, изображенный на рисунке 3.8.

Максимальная степень пассивации достигается в кластере  $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$ . При попытке поиска оптимальной конфигурации с числом атомов водорода, большим 22-х, алгоритм не находит связной конфигурации и в результате получается кластер  $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$  и отдельные молекулы водорода. Соединение относится к семейству

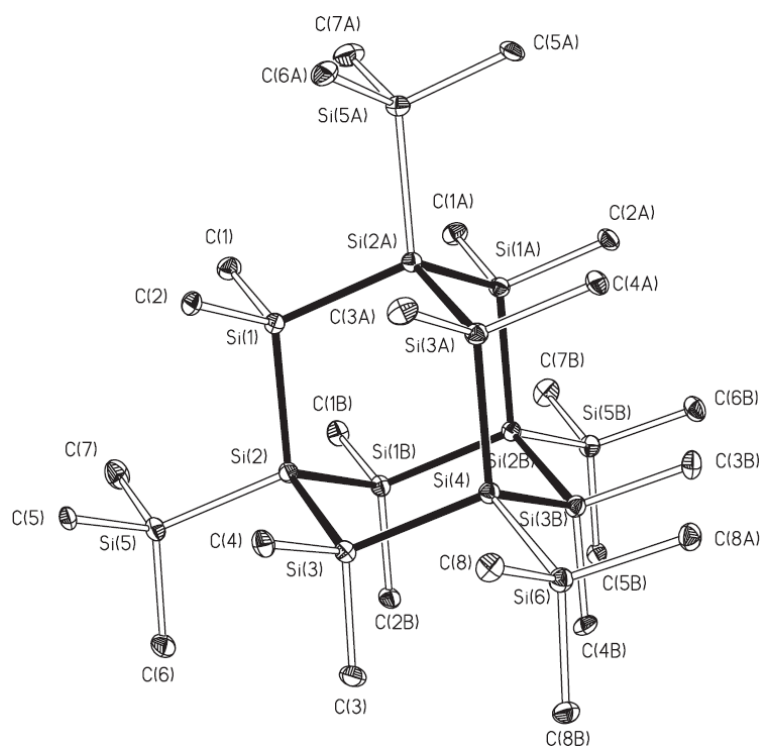


Рисунок 3.8: Сила-адамантан. Остов  $\text{Si}_{10}$  окружен метильными ( $\text{CH}_3$ ) и триметилсилильными ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) группами. Из работы [38].

олигосиланов — насыщенных кремний-водородных соединений с общей формулой  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ .

Рассмотрим теперь всю последовательность  $\text{Si}_{10}\text{H}_{12} - \text{Si}_{10}\text{H}_{22}$ . Во всех этих случаях у всех атомов кремния по 4 соседа. В принципе, геометрически, четырехкратная координация может существовать и при меньшей степени пассивации. Например, для кластера  $\text{Si}_{10}\text{H}_{10}$  можно вообразить структуру, показанную на рис 3.9.

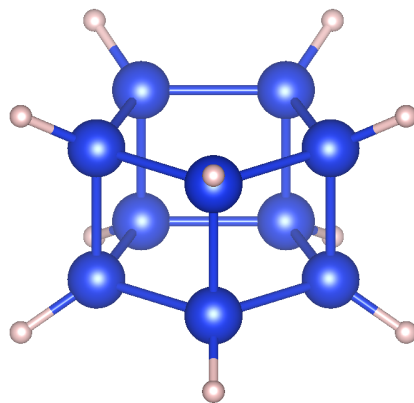


Рисунок 3.9: Одна из возможных структур кластера  $\text{Si}_{10}\text{H}_{10}$ , реализующая четырехкратную координацию всех атомов кремния

Тем не менее, в наилучшей структуре  $\text{Si}_{10}\text{H}_{10}$  два атома кремния окружены только тремя соседними атомами. Естественно предположить, что здесь начинают играть роль углы между смежными связями (т. е. связями с общим началом). В наиболее низкоэнергетичной фазе кремний образует алмазную решетку, в которой четыре связи у каждого атома направлены вдоль отрезков идущих от центра тетраэдра к его вершинам. Угол между любыми двумя связями приблизительно равен  $109^\circ 28'$  (тетраэдрический угол).

Оказывается, при некоторых предположениях, справедливых для обширного класса структур, можно аналитически показать, что начиная с некоторого  $m'$  в кластерах  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ ,  $m < m'$  смежные связи не могут быть направлены под тетраэдрическим углом, если требовать четырехкратной координации.

Для этого нам понадобятся методы теории графов. В начале главы мы ставили в соответствие кластеру граф так: атомы соответствовали вершинам, а связи — ребрам графа. Для дальнейших рассуждений удобно видоизменить это правило, приняв за ребра не связи между атомами, а цепочки из связей без ветвления (рис. 3.10).

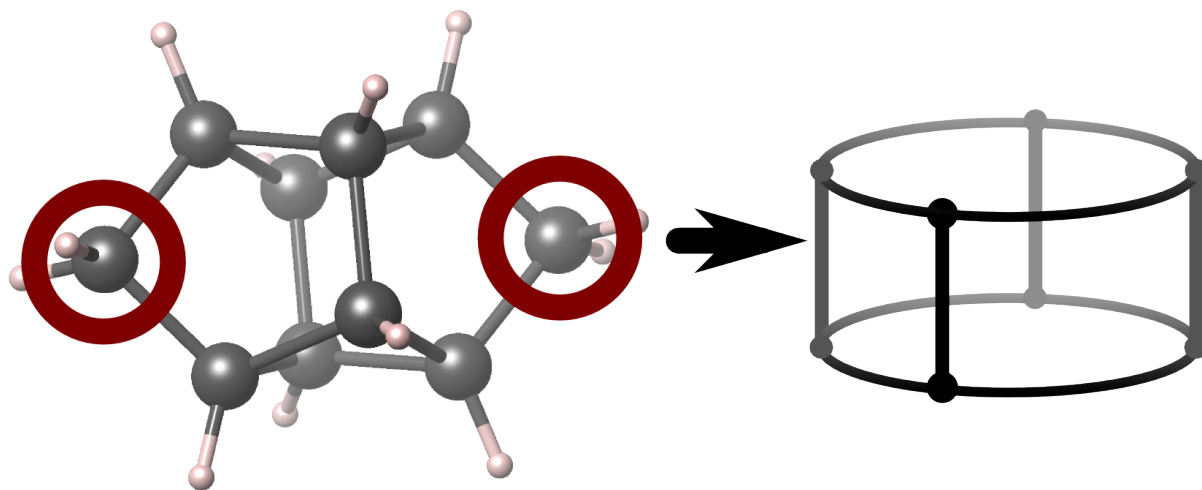


Рисунок 3.10: При сопоставлении графа структуре ребрам будут соответствовать цепочки из связей Si-Si. Обведенные атомы, лежащие на цепочках не образуют вершин в графе.

Тогда вершинам будут соответствовать атомы, связанные с тремя или четырьмя другими атомами кремния. Рассмотрим для начала только вершины с тремя инцидентными ребрами (атомы с тремя связями Si-Si). Число таких вершин можно найти следующим образом. Общее число электронов кремния, образующих

связи в кластере из  $n = 10$  атомов кремния равно  $4n = 40$ . Полагая, что все атомы кремния связаны как минимум с двумя другими атомами Si, получаем, что остается  $2n$ . Из них  $2m$  связываются с водородом. В итоге имеем, что число вершин равно

$$v = 2(n - m) \quad (3.6)$$

Поскольку из каждой вершины выходит по три ребра, а каждое ребро связывает две вершины, получаем число ребер

$$e = \frac{3}{2}v = 3(n - m) \quad (3.7)$$

Учитывая неизменность числа валентных электронов, вершина с четырьмя инцидентными ребрами эквивалентна двум вершинам степени три с добавлением одного ребра.

Далее ограничимся предположением, что рассматриваемые графы являются планарными, т.е. такими, что их можно нарисовать на сфере (или плоскости) без пересечений ребер. В отличие от этого предположения, следующие требования не влияют на общность выводов. Первое из них состоит в том, что граф должен быть как минимум двухсвязным, т. е. терять связность при удалении не менее 2-х ребер. Кроме того, потребуем, чтобы в графе не было петель (т. е. ребер, соединяющих вершину с самой собой).

Планарные графы, вложенные в сферу, разбивают ее на области, называемые в теории графов гранями, каждая из которых соответствует циклу в кластере. Найдем среднее число атомов, приходящихся на цикл. В первую очередь, воспользуемся формулой Эйлера, связывающей число ребер  $e$ , число вершин  $v$  и число граней  $f$ :

$$v - e + f = 2, \quad (3.8)$$

откуда число граней

$$f = e - v + 2 = n - m + 2 \quad (3.9)$$

Теперь найдем суммарное количество атомов во всех циклах если бы они не имели общих вершин и граней. Каждая вершина относится к трем циклам, каждое ребро - к двум. Откуда общее число атомов в циклах:

$$n_{\text{tot,separ}} = 3v + 2(n - v) = 2n + v = 4n - 2m \quad (3.10)$$



Таким образом имеем, что среднее число атомов в одном цикле равно

$$n_{\text{av,cycl}} = \frac{n_{\text{tot,separ}}}{f} = \frac{4n - 2m}{n - m + 2} \quad (3.11)$$

Это выражение для  $m = 6$  дает 4.7 атомов на цикл. Это означает, что, если цикл плоский, средний угол между связями составляет  $180^\circ - 360^\circ/4.7 \approx 103^\circ$ . В случае  $\text{Si}_{10}\text{H}_{10}$  средний угол будет равняться  $96^\circ$ . Учитывая, что большая часть циклов не плоские, сделанная оценка носит характер верхней границы среднего угла между атомами. Из этих же соображений следует, что наименьший многоугольник, в котором углы между связями образуют тетраэдрический угол — это неплоский шестиугольник. Меньшие циклы имеют меньший угол и обладают так называемым напряжением кольца (*ring strain*), известным из теории Байера, описывающей стабильность циклических органических молекул [58]. Однако в плоском пятиугольнике угол между сторонами ( $108^\circ$ ) мало отличается от тетраэдрического, поэтому пятиугольники встречаются наряду с шестиугольниками (см рис. 3.6). Таким образом имеем, что если требовать четырехкратную координацию, то большинство циклов в кластере  $\text{Si}_{10}\text{H}_{12}$  будут пятиугольными, а в  $\text{Si}_{10}\text{H}_{10}$  — четырехугольниками. Откуда делаем вывод, что в  $\text{Si}_{10}\text{H}_{10}$  выигрыш за счет правильных углов перевешивает повышение энергии из-за «неправильных» координационных чисел.

Обсудим теперь что будет если снять требование двусвязности и отсутствия петель. Отсутствие двусвязности означает, что существует ребро, удалив которое граф распадется на два. Такое ребро называется мостом. Из формулы (3.11) следует, что среднее число атомов, приходящихся на цикл уменьшится у обеих оставшихся связных частей. Отсутствие петель эквивалентно двусвязности, поскольку петля занимает две из трех возможных связей атома. Оставшаяся связь, очевидно, является мостом.

Отказ от планарности графа приводит к сложностям топологического характера. Можно сделать обобщение на случай графа, вложимого в сферу с  $n$  ручками, при этом соотношение (3.11) останется прежним. Однако если попытаться решить задачу в общем случае, то уже при числе атомов, превышающем 12 задача сводится к одной из нерешенных проблем теории графов, а именно — к задаче о двойном покрытии графа циклами [59], которая эквивалентна вопросу вложимости в двумерное многообразие.



## 3.4 Исследование изомеров

Изомерами называются молекулы с одинаковым атомным составом, но различным расположением атомов. Различают структурные и пространственные изомеры. Последние так же называются стереоизомерами. В структурных изомерах разная топология связей, в то время как стереоизомеры при одинаковом строении отличаются ориентацией связей друг относительно друга. Пример стереоизомерии — две зеркально симметричные молекулы, которые невозможно совместить наложением (киральные молекулы).

Наиболее распространенными в природе, естественно, являются изомеры с наименьшей энергией. Далее мы будем называть их структурами основного состояния, или нулевыми изомерами. Однако если разность энергий между основным состоянием и первыми изомерами мала относительно температуры, и при этом высок потенциальный барьер перехода из одной структуры в другую, то в случае, когда вещество было синтезировано методами, не обладающими избирательностью по отношению к различным изомерам, стабильные структуры могут сосуществовать с изомерами. Этот факт необходимо учитывать при исследовании свойств таких веществ, поскольку свойства во многом определяются именно структурой элементарных составляющих. Ярчайшее тому подтверждение можно найти в истории медицины. Молекула препарата талидомида может существовать в виде двух оптических изомеров — правовращающего и левовращающего. Один из них имеет терапевтический снотворный эффект, другой при приеме беременными женщинами вызывает патологии развития плода.

Метод топологической классификации, описанный в параграфе 3.2 позволяет произвести сортировку структурных изомеров. Представление об общем количестве структур-кандидатов, генерируемом эволюционным алгоритмом дает рисунок 3.11. В результате топологической классификации весь массив структур был разбит на классы топологической эквивалентности. На том же рисунке 3.11 показаны энергии самых низкоэнергетичных представителей каждого класса. Их мы и будем считать изомерами. Учитывая, что строение всех кластеров, принадлежащих одному классу эквивалентности одинаково, естественно ожидать, что их энергии обладают небольшим разбросом значений. Проверим это на примере кластера  $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$ .

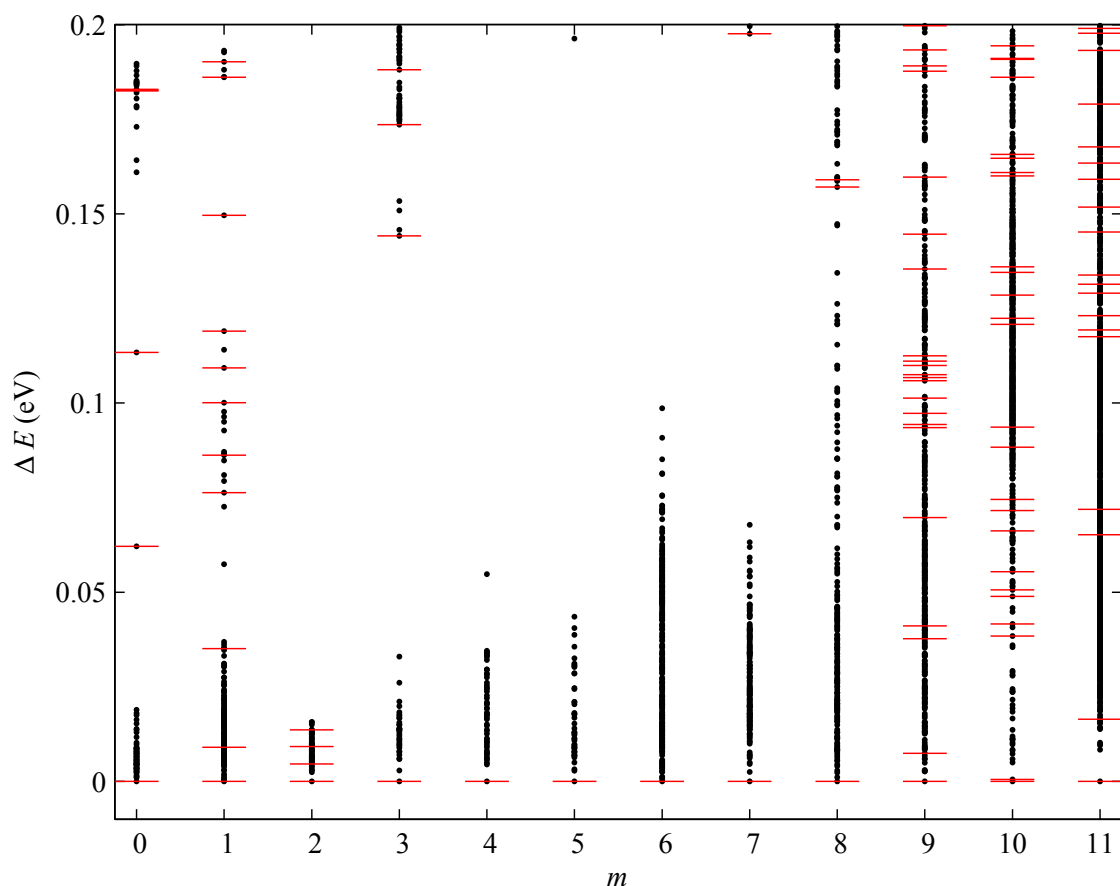


Рисунок 3.11: Топологическая классификация: черными точками показаны энергии всех структур-кандидатов, отсчитанные от минимальной, красными штрихами — энергии топологически разных структур.

На рисунке 3.12 показаны энергии всех структур-кандидатов для состава  $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$ . Точки с одинаковыми абсциссами соответствуют одному классу эквивалентности. Классы пронумерованы в порядке возрастания наименьшей энергии представителя. Видно, что в основном разброс энергий структур с одинаковой топологией действительно невелик. Однако наблюдаются и исключения.

Рассмотрим в качестве примера структуры из 40-й группы. Их энергии в порядке возрастания изображены на рисунке 3.13. Очевидно разбиение этого класса на 4 группы. Изучение этих структур показало, что все конфигурации, относящиеся к одному плато неразличимы, в то время как структуры из разных плато различны, хотя топология связей действительно одинакова (рисунок 3.14). Данное наблюдение ставит вопрос о необходимости более тонкой классификации для некоторых случаев. В частности, может оказаться, что несмотря на одинаковую топологию, конфигурации с разными углами может разделять до-

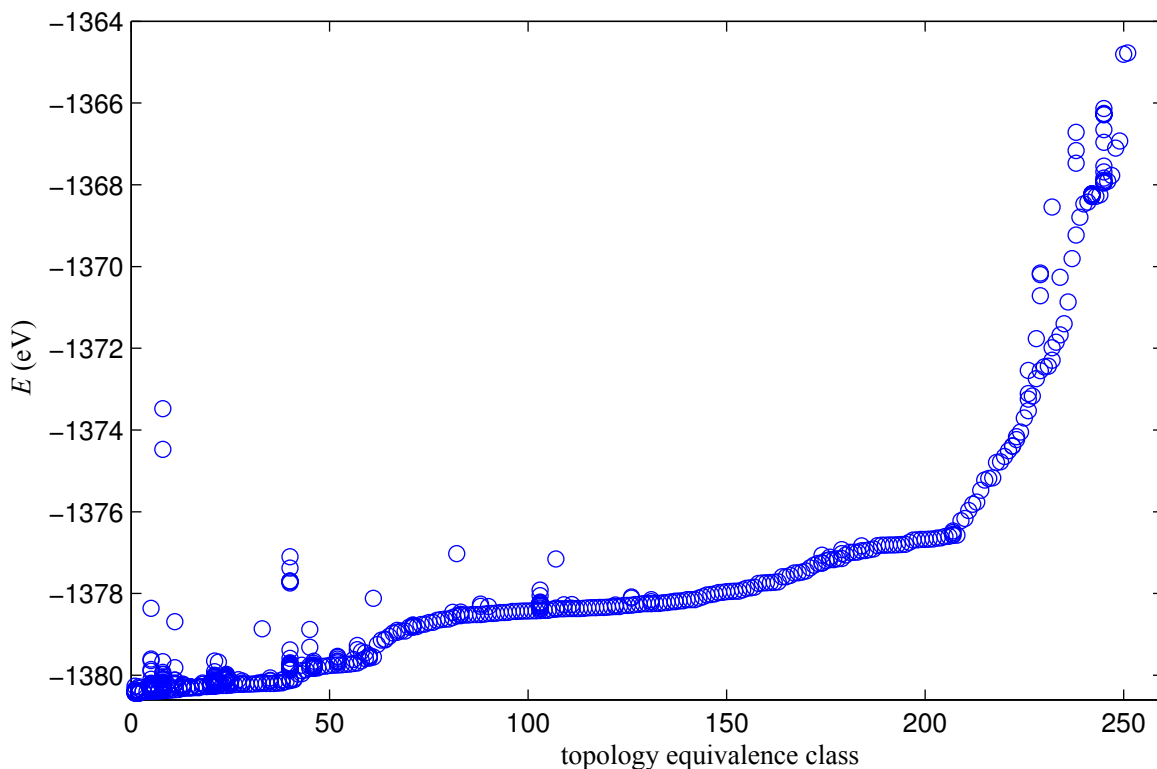


Рисунок 3.12: Энергии структур  $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$ , обработанные в ходе эволюционного расчета. По оси абсцисс — номера классов эквивалентности, т. е. все точки с одинаковыми абсциссами соответствуют топологически эквивалентным структурам.

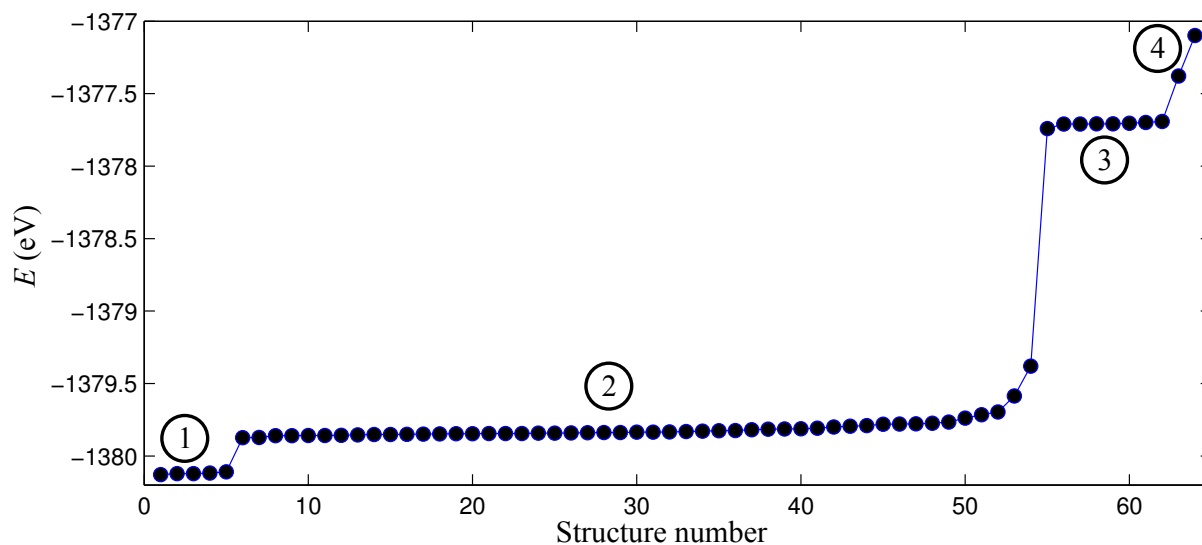


Рисунок 3.13: Энергии структур, соответствующих 40-му классу на рис. 3.12. Видны 4 группы структур с близкими энергиями.

статочно высокий потенциальный барьер. Или, другими словами, они являются стереоизомерами. С другой стороны, разные углы и размах энергий при одина-

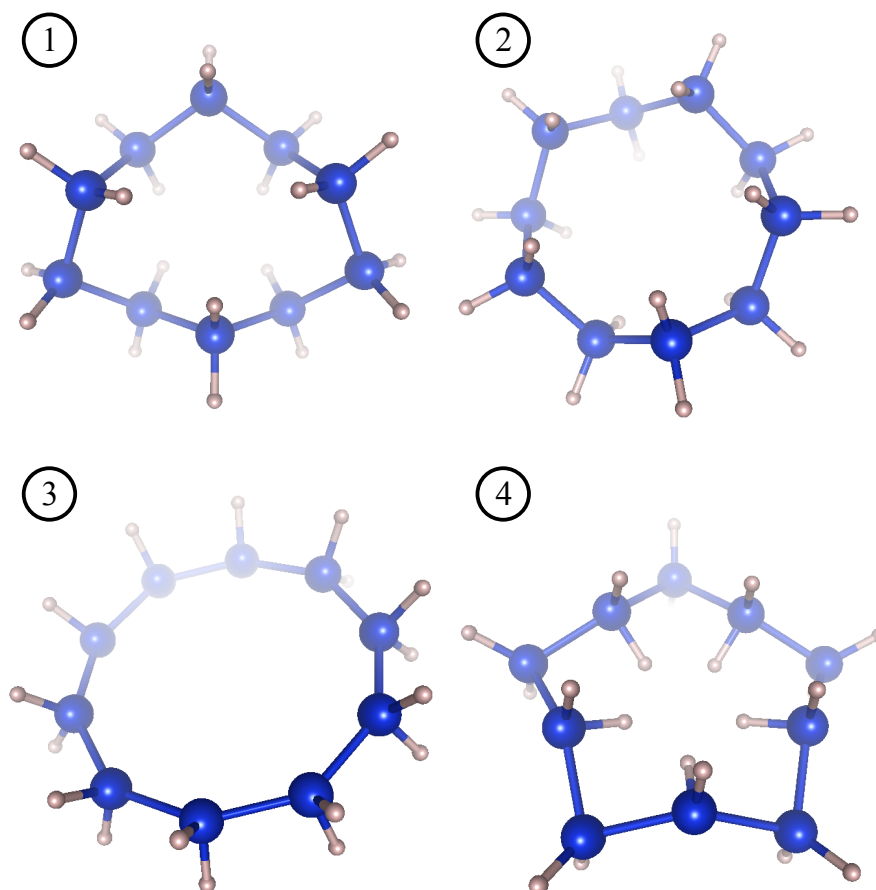


Рисунок 3.14: Структуры кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$ , соответствующие четырем значениям энергии на рисунке 3.13

ковой топологии могут быть результатом неполной релаксации, или того, что эволюционный алгоритм отправил на релаксацию высокосимметричную структуру, соответствующую локальному максимуму.

Случаи локального максимума легко отсеять применяя небольшие сдвиги атомов в структуре перед локальной оптимизацией. Проиллюстрируем это следующим примером. Возьмем две пары структур, принадлежащих к двум топологическим классам А и В (рис. 3.15). После небольшого сдвига и более точной релаксации получаем, что в группе А расположение атомов в обоих кластерах не изменяется. Во второй паре видим, что В2 переходит в В1. Откуда можно сделать вывод, что структура В2 отвечает локальному максимуму. Неустойчивое равновесие в В2 судя по всему связано с высокой симметрией фигуры.

Задача о различении двух стереоизомеров не так проста. Строго говоря, если мы имеем две структуры с одинаковыми топологиями, но различными энергиями и ориентациями связей, то чтобы выяснить являются ли они стереоизоме-

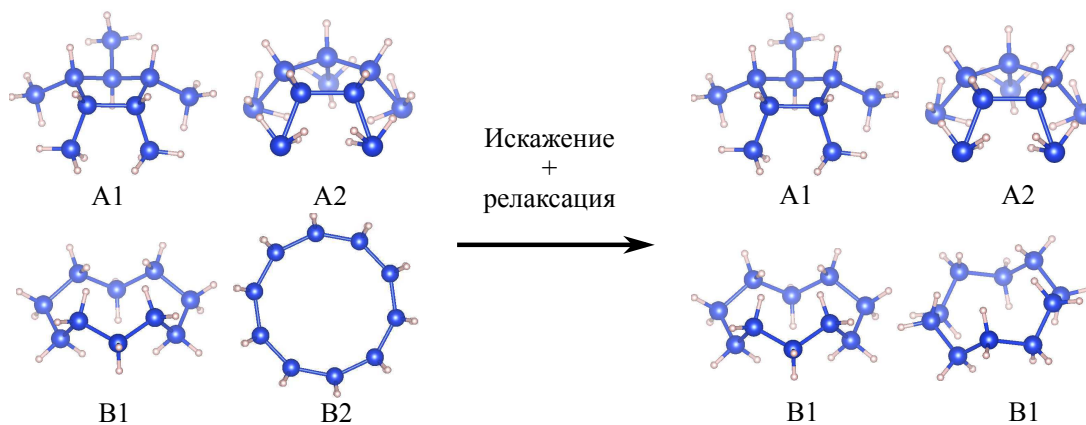


Рисунок 3.15: Две пары стереоизомеров (A1, A2 и B1, B2), относящиеся к разным топологиям (A и B), до (слева) и после (справа) высокоточной релаксации с предварительным искажением. B2 переходит в B1, что указывает на локальный максимум, соответствующий структуре B2.

рами необходимо провести исследование путей перехода в конфигурационном пространстве и установить существование и величину потенциального барьера, который их разделяет. Учитывая объемы структурных данных, присущие нашему исследованию, использование соответствующих вычислительных методов потребовало бы огромных машинных ресурсов.

Перейдем теперь к анализу получившихся изомеров. Прежде всего отметим, что описанные в предыдущем параграфе стабильные структуры основного состояния были получены после топологической классификации результатов эволюционного расчета, поскольку для некоторых кластеров более точный расчет структурных изомеров привел к тому, что основное состояние менялось местами с одним из изомеров. Уточнение энергий было произведено для всех изомеров, лежащих в пределах 0.2 эВ выше основного состояния. Полученные в результате энергии изомеров приведены в таблице йй. Так же для некоторых кластеров на рисунке 3.16 представлены диаграммы, показывающие энергии основного состояния и первого структурного изомера на фоне энергий всех структур-кандидатов. Для них же показаны и структуры первых изомеров. Первое, что можно отметить — это тенденция генетического алгоритма к генерированию большого числа структур, лежащих близко к минимуму. Во-вторых, видно, что в основном, разность энергий между основным состоянием и первым изомером тем меньше, чем выше степень пассивации. Это можно объяснить тем, что при большой сте-

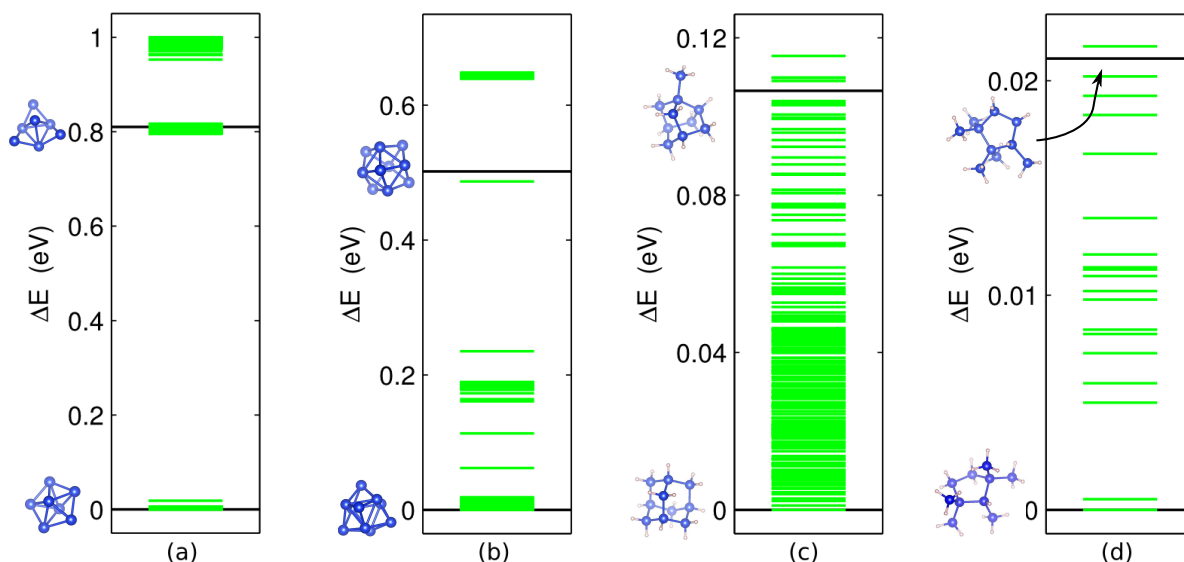


Рисунок 3.16: Энергии кластеров (a)  $\text{Si}_7$ , (b)  $\text{Si}_{10}$ , (c)  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$  и (d)  $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$ . Энергии всех структур-кандидатов показаны зелеными штрихами, энергии стабильного кластера и первого изомера — черными линиями. Обратим внимание на различие в масштабах энергий. Показаны соответствующие структуры

пени пассивации структуры, в связи с уменьшением числа циклов в ней имеет более «ветвистый» и «рыхлый» вид, что говорит о наличии большого числа мягких степеней свободы, в том числе и структурных.

Среди других исследований по предсказанию структуры кластеров отметим исследование [32]. Найденные там основные состояния кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{12}$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$  и  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$  идентичны изображенным на рисунке 3.6. Однако структуры  $\text{Si}_{10}\text{H}_4$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_8$  и  $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$  различаются. Мы провели сравнительные вычисления и выяснили, что наши структуры лежат на 0.03 – 0.05 эВ ниже по энергии. При этом структуры найденные в указанной работе можно найти в множестве низколежащих изомеров, полученных в ходе наших расчетов.

### 3.5 Выводы

С помощью эволюционного алгоритма были предсказаны оптимальные структуры для кластеров  $\text{Si}_7$  и ряда  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ . Установлено, что структура таких кластеров далека от структуры объемного кремния и существенно зависит от степени пассивации  $m$ . Исключением является высокосимметричная структура

$\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ , кремниевый остов которой представляет собой фрагмент кристаллической структуры кремния.

Показано, что форма структуры во многом определяется двумя факторами. Во-первых, это число связей у атомов кремния, во-вторых — углы между связями. В целом можно сказать, что наиболее энергетически выгодна ситуация с тетраэдрическим окружением атомов кремния. В результате топологического анализа структур удалось показать, что при требовании равенства числа соседей кремния четырем, тетраэдрическое окружение возможно для случаев  $m > 5$ . При  $m \leq 5$  средний угол между связями близок к прямому и в структуре начинает наблюдаться отклонение числа соседей от четверки с сохранением правильных углов, что и наблюдается в стабильных структурах, полученных с помощью эволюционного алгоритма.

Проведена топологическая классификация структур-кандидатов, результатом которой стало получение множества изомеров для каждого из исследованных соединений. Установлено, что структуры с большей степенью пассивации демонстрируют более богатый набор низколежащих по энергии изомеров, что связано с наличием «мягких» степеней свободы.

## Глава 4

# Равновесное состояние ансамбля кластеров

В предыдущей главе были представлены стабильные структуры отдельных кластеров. Их стабильность означает, что если бы существовал метод синтеза частиц с заданным составом, то в наибольшем количестве были бы представлены кластеры с найденной структурой. Однако, во многих методах, в частности при лазерной абляции, не существует такой избирательности. В результате синтеза получается ансамбль кластеров, который может быть неоднородным.

Учитывая важность однородности синтезируемых квантовых частиц в приложениях, задача исследования фазового состава ансамбля является актуальной. В данной главе такое исследование проводится для ансамбля кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ . Физическая постановка задачи такова. Газ из  $N$  кластеров  $\text{Si}_{10}$  поступает в атмосферу пассивирующего молекулярного водорода с  $N(\text{H}_2)$  молекулами, приходящимися в среднем на один кластер. В результате связывания водорода кластерами получается, вообще говоря, неоднородная смесь кластеров с различной степенью пассивации. Задача — найти равновесное распределение их концентраций при заданной концентрации водорода  $N(\text{H}_2)$ .

Прежде всего заметим, что поскольку кластер  $\text{Si}_{10}\text{H}_{24}$  нестабилен по отношению к дегидрогенизации, при концентрациях  $N(\text{H}_2)$  свыше 11 состав ансамбля очевиден — он представляет собой смесь кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$  и свободных молекул водорода. Очевидно, распределение концентраций определяется соотношением



полных энергий кластеров. Эти энергии были взяты из результатов описанного в предыдущей главе эволюционного расчета.

При нулевой температуре в ансамбле будут присутствовать только самые стабильные структуры. При конечной температуре  $T$  кроме структур основного состояния необходимо учитывать и изомеры, лежащие выше стабильных структур в интервале энергий порядка  $\Delta E \leq k_B T$ . Это приводит к более богатому набору составляющих в ансамбле. Исследование фазового состава при конечной температуре проведено нами в предположении об отсутствии взаимодействия между частицами и применимости Больцмановской статистики.

## 4.1 Состав ансамбля при нулевой температуре

Рассмотрим ансамбль из  $N$  кластеров ( $N \gg 1$ ), каждый из которых пассивирован, в среднем,  $N(\text{H}_2)$  молекулами водорода. При нулевой температуре минимизируемым параметром, определяющим фазовый состав, является полная энергия:

$$E_{\text{tot}} = \sum_{m=0}^M \varepsilon_0(m) N_m. \quad (4.1)$$

Здесь  $\varepsilon_0(m)$  — энергия основного структурного состояния кластера  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ ,  $N_m$  — число кластеров со степенью пассивации  $m$ , а  $M = 11$  — максимальная степень пассивации. В дальнейших рассуждениях мы будем использовать концентрации компонент ансамбля, которые определим как

$$C_m = \frac{N_m}{N} \quad (4.2)$$

Обратимся теперь к условиям, которым должны удовлетворять переменные  $C_m$ . Во-первых, поскольку суммарное число разных кластеров равно  $N$ , имеем, что  $N = \sum N_m$ . Во вторых, поскольку в каждом кластере со степенью пассивации  $m$  содержится  $m$  связанных молекул водорода, получаем, что полное число связанных молекул водорода в системе равно  $N N(\text{H}_2) = \sum m N_m$ . Деля эти равенства

на  $N$ , получаем набор условий на компоненты  $C_m$ :

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^M C_m &= 1, \\ \sum_{m=0}^M m C_m &= N(\text{H}_2), \end{aligned} \tag{4.3}$$

к которым нужно также добавить очевидное условие неотрицательности концентраций:

$$C_m \geq 0. \tag{4.4}$$

Эти условия определяют допустимую область поиска минимума  $E_{\text{tot}}$ . Заметим здесь, что энергии  $\varepsilon_0(m)$  близки по величине. Учитывая что основную роль играют поправки, связанные с эффектом пассивации водородом, лучше вместо самих энергий оперировать с энергиями связи. Определим энергию связи (или энергию реакции) кластера как разность между его полной энергией и энергиями «голового» остова  $\text{Si}_{10}\text{H}_{10}$  и суммарной полной энергии молекул водорода:

$$\varepsilon_{\text{R}}(m) = \varepsilon_0(m) - \varepsilon_0(m=0) - N(\text{H}_2)\varepsilon_0(\text{H}_2). \tag{4.5}$$

В терминах  $\varepsilon_{\text{R}}(m)$  полная энергия выражается в виде  $E_{\text{tot}} = \sum N_m [\varepsilon_{\text{R}}(m) + \varepsilon_0(m=0) + m\varepsilon_0(\text{H}_2)]$ . Деля это выражение на  $N$  и учитывая равенства (4.3), получаем, что минимизация полной энергии эквивалентна минимизации средней энергии реакции:

$$\varepsilon_{\text{R}} = \sum_{m=0}^M \varepsilon_{\text{R}}(m) C_m. \tag{4.6}$$

Как мы увидим дальше, минимизация  $\varepsilon_{\text{R}}$  имеет более прозрачную интерпретацию.

Прежде всего заметим, что целевая функция (4.6) является линейной по  $C_m$ . Из линейного программирования известно, что решение соответствующей оптимизационной задаче лежит на границе области поиска, задаваемой граничными условиями, которые в нашей задаче выражаются уравнениями (4.3). Поскольку эти условия тоже линейны по  $C_m$ , минимизация функции (4.6) в пространстве  $M + 1$  переменной  $C_m$  с условиями (4.3) представляет собой стандартную задачу линейного программирования, решаемую обычным симплекс-методом.

Напомним, что нас интересуют компоненты ансамбля, соответствующие всем возможным концентрациям  $N(\text{H}_2)$ , поэтому фактически решением будет набор функций  $C_m(N(\text{H}_2))$ . На рисунке 4.1 изображен график средней энергии реакции равновесного ансамбля как функции  $N(\text{H}_2)$ , совмещенный с энергиями реакции отдельных кластеров. График является выпуклой ломаной огибающей множества  $\varepsilon_R(m)$ .

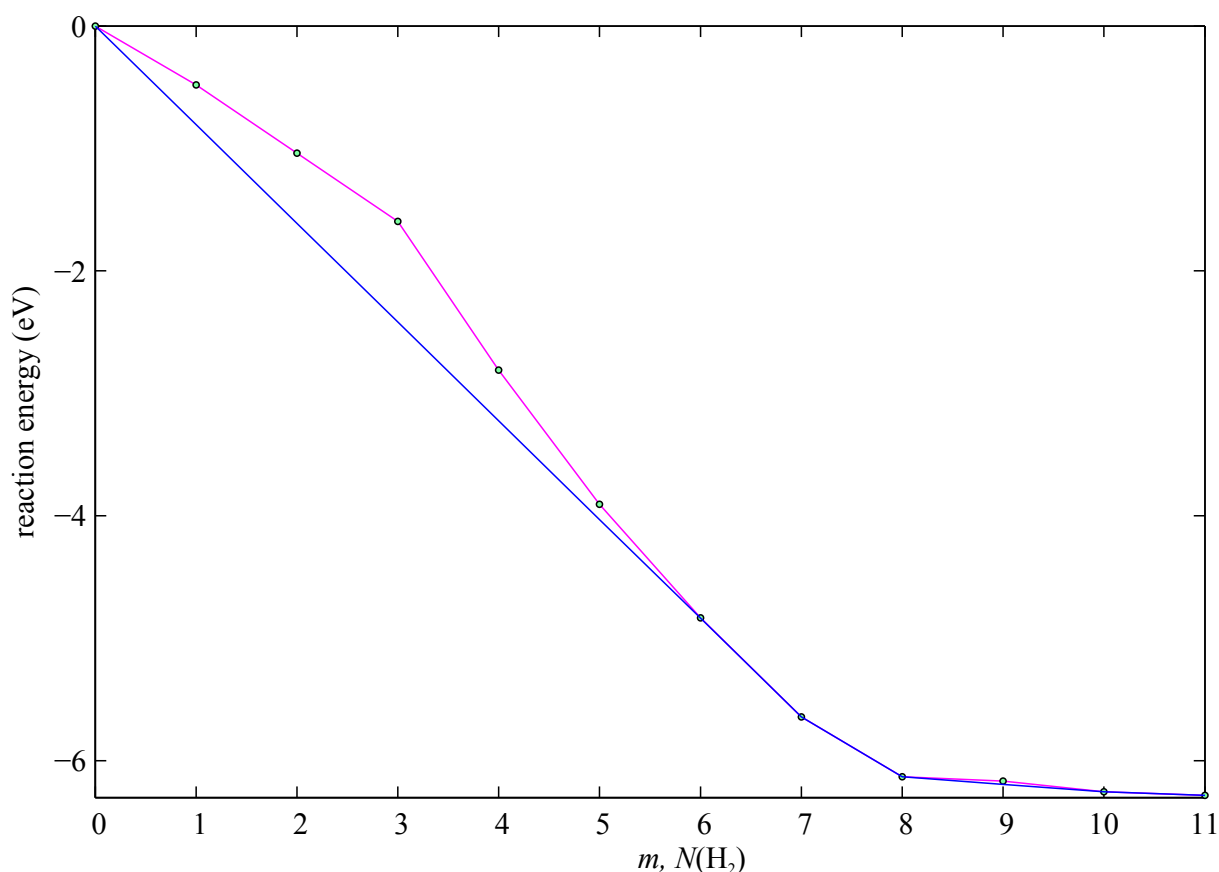


Рисунок 4.1: Средняя энергия реакции равновесного ансамбля, как функция  $N(\text{H}_2)$ , совмещенная с энергиями реакции стабильных кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$

Из графика видно, что равновесный ансамбль может иметь только следующие компоненты:  $\text{Si}_{10}$  и  $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$  при  $0 < N(\text{H}_2) < 7$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$  и  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$  ( $7 < N(\text{H}_2) < 8$ ),  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$  и  $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$  ( $8 < N(\text{H}_2) < 10$ ), или  $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$  и  $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$  ( $10 < N(\text{H}_2) < 11$ ). Кластеры  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ , которые не были перечислены, имеют энергию реакции, большую чем средняя энергия ансамбля при  $N(\text{H}_2) = m$ , а значит их концентрации при нулевой температуре равны нулю. Это проиллюстрировано на рисунке 4.2, где изображены графики функций  $C_m(N(\text{H}_2))$ , имеющих значения, отличные от нуля. В пределах каждого из указанных выше интервалов изменения  $N(\text{H}_2)$  концентрации компонентов ансамбля  $C_m$  изменя-

ются линейно. Важно отметить, что если концентрация водорода в точности равна 0, 7, 8, 10 или 11, то ансамбль однородный и состоит из кластеров  $\text{Si}_{10}$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$  или  $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$  соответственно.

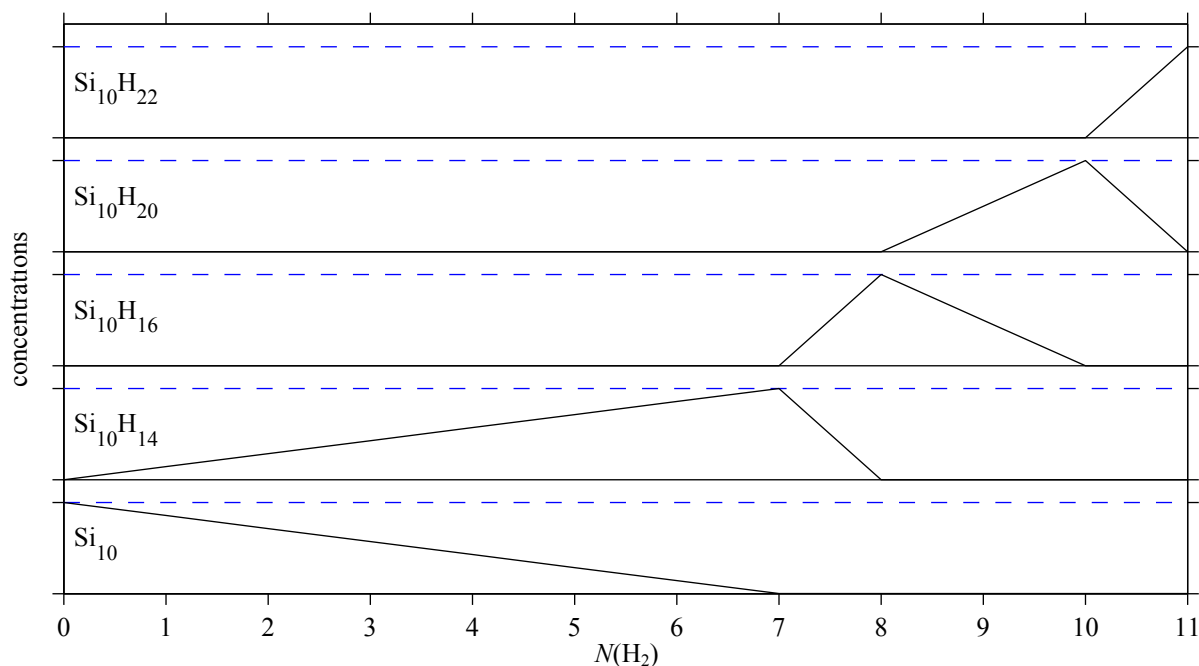


Рисунок 4.2: Компоненты равновесного ансамбля при  $T = 0$  К как функции  $N(\text{H}_2)$ . (Сплошные горизонтальные линии соответствуют  $C_m = 0$ , пунктирные —  $C_m = 1$ )

Поведение ансамбля при низких концентрациях ( $0 < N(\text{H}_2) < 7$ ) можно качественно объяснить в терминах разорванных связей. Как мы выяснили в предыдущей главе, в кластерах из чистого кремния, или с низкой степенью пассивации конфигурации с четырьмя единичными связями атомов кремния невозможны. Электроны, не участвующие в формировании связи занимают орбитали разорванных связей, что не способствует стабилизации структуры. По этой причине число таких электронов должно быть минимальным. Кластеры  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  с  $0 \leq m \leq 6$  имеют значительное число неспаренных электронов, и по этой причине они выпадают из ансамбля. Далее мы увидим, что топологические особенности, связанные с переходом от  $m = 5$  к  $m = 6$  коррелируют не только с составом ансамбля кластеров, но и с электронными характеристиками.

## 4.2 Состав ансамбля при конечных температурах

Анализ концентраций компонент ансамбля при конечных температурах, вообще говоря, требует рассмотрения всех атомных конфигураций с энергиями в пределах  $\sim k_B T$  выше основного состояния. Различные конфигурации могут быть связаны как с искажениями структуры в связи с колебательным движением атомов, так и с наличием структурных и стереоизомеров. При оценке вклада колебательных степеней свободы мы принимаем во внимание, что для их энергий характерно наличие двух масштабов: первый определяется характерной температурой возбуждения колебаний в связях кремний-кремний, равной  $\theta_{\text{Si-Si}} \approx 500$  К, второй — температурой, соответствующей колебаниям кремний-водород, равной  $\theta_{\text{Si-H}} \approx 1100$ . Эта оценка верна для большинства близких к исследуемым нами физических систем, в частности для объемного кремния, молекул силана ( $\text{SiH}_4$ ), дисилана ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) и т. д.

Далее мы рассматриваем наиболее интересный с практической точки зрения случай, когда температура  $T$  лежит в промежутке между двумя характерными температурами,  $\theta_{\text{Si-Si}} \leq T \ll \theta_{\text{Si-H}}$ . В этом случае вклад колебаний кремний-кремний в свободную энергию ансамбля можно вычислить из закона равнораспределения по формуле  $F_{\text{vibr}}(\text{Si} - \text{Si}) \approx -N \cdot 10 \cdot 3 \cdot k_B T \ln(T/\theta_{\text{Si-Si}})$ . Колебания кремний-водород вносят экспоненциально малую поправку, которой можно пренебречь. Сделанная оценка показывает, что вклад атомных колебаний  $F_{\text{vibr}}$  можно считать независимым от вида кластера  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ , а значит он не влияет на составляющие ансамбля  $C_m$ . В связи с описанными в главе 3 сложностями в различении стереоизомеров, мы ограничимся учетом структурных изомеров.

Полную энергию  $k$ -го структурного изомера  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  будем обозначать  $\varepsilon_k(m)$ . На рисунке 4.3 продемонстрированы энергии низколежащих структурных изомеров всех кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ , отсчитанные от средней по равновесному ансамблю энергии кластера при  $T = 0$  и  $N(\text{H}_2) = m$ .

При изучении изомеров мы отмечали что их число увеличивается при больших  $m$ , поэтому вклад изомеров структур  $\text{Si}_{10}\text{H}_{18}$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$  и  $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$  в свободную энергию ансамбля должен быть существенным. Кластеры  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  с  $1 \leq m \leq 5$  тоже имеют низколежащие структурные изомеры, однако их энергии существен-

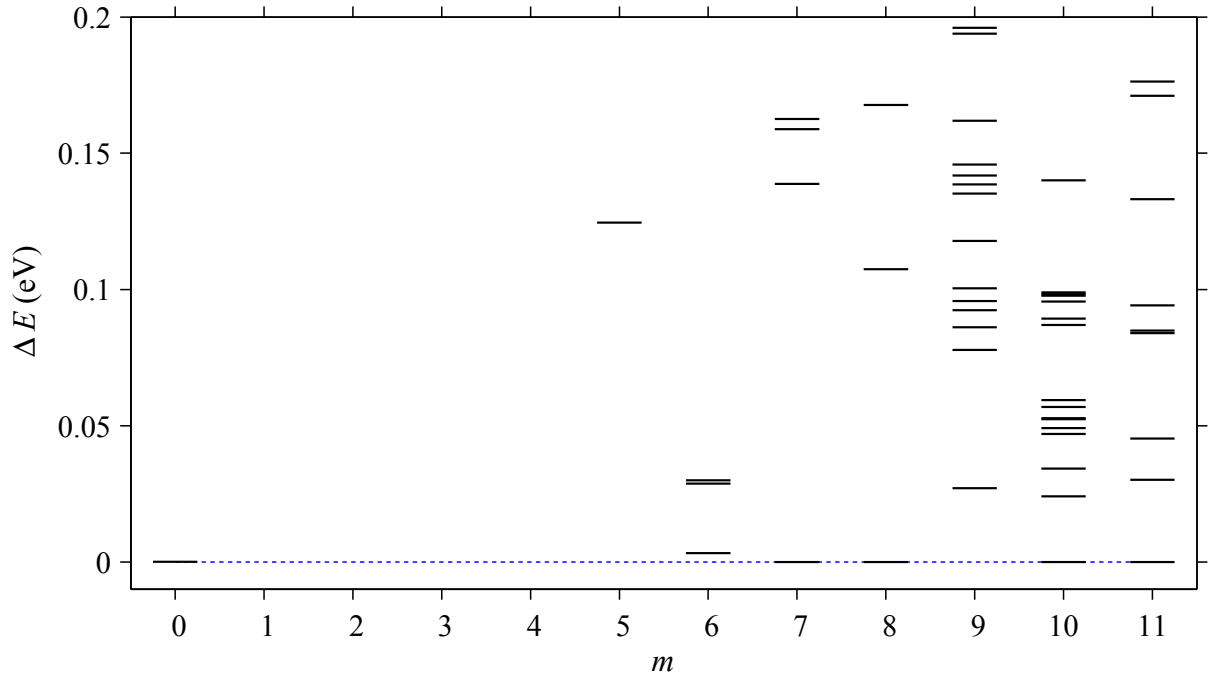


Рисунок 4.3: Энергии низколежащих изомеров кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_m$ , отсчитанные от средней энергии в равновесном при  $T = 0$  К ансамбле.

но выше средней энергии в равновесном ансамбле, и они выпадают из ансамбля так же как и при  $T = 0$  К.

Обсудив исходные посылки расчета, перейдем теперь непосредственно к нахождению равновесного фазового состава. В отличие от случая нулевых температур, при конечных  $T$  минимизировать нужно не полную энергию, а свободную энергию ансамбля. Выражение для полной энергии мы получим из определения  $F = -k_B T \ln \mathcal{Z}$  [60], где  $\mathcal{Z}$  — статсумма ансамбля:

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{E\}} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (4.7)$$

Поскольку мы предполагаем отсутствие взаимодействия между кластерами, состояние ансамбля и его полная энергия определяется энергиями всех входящих в ансамбль кластеров:

$$E_{\{q\}} = \sum_{m=0}^M \sum_{j=1}^{N_m} \varepsilon_{q(j,m)} \quad (4.8)$$

Здесь используются следующие обозначения:  $M$  — максимальная степень пасивации  $N_m$ , как и раньше, число кластеров с формулой  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ ,  $\varepsilon_{q(j,m)}$  — энергия  $j$ -го кластера с формулой  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ . Очевидно, эта энергия может принимать

значения из множества энергий изомеров кластера  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ :  $\varepsilon_{q(j,m)} \in \{\varepsilon_k(m)\}$ .  
Статсумма такой системы имеет вид

$$\mathcal{Z} = \prod_{m=0}^M \frac{1}{N_m!} \left[ \sum_{k=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_k(m)}{k_B T}\right) \right]^{N_m} \quad (4.9)$$

Логарифмируя это выражение, и выражая факториал через формулу Стирлинга  $N! \approx (N/e)^N$ , получаем формулу для свободной энергии:

$$F = -k_B T \sum_{m=0}^M N_m \ln \left\{ \frac{e}{N_m} \sum_{k=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\varepsilon_k(m)}{k_B T}\right] \right\}. \quad (4.10)$$

Поделив результат на  $N$  и вычтя несущественную константу  $\varepsilon_0(0) + N(\text{H}_2)\varepsilon_0(\text{H}_2)$ , получаем выражение, которое по аналогии с (4.6) мы назовем средней свободной энергией реакции:

$$f_R = \frac{F}{N} - \varepsilon_0(0) - \varepsilon_0(\text{H}_2) = \sum_{m=0}^M C_m [\varepsilon_R(m, T) + k_B T \ln C_m] + k_B T \ln \frac{N}{e}, \quad (4.11)$$

где  $\varepsilon_R(m, T)$  — энергия реакции гидрогенизации при конечной температуре:

$$\varepsilon_R(m, T) = \varepsilon_R(m) - k_B T \ln \left\{ 1 + \sum_{k=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\Delta_k(m)}{k_B T}\right] \right\}, \quad (4.12)$$

выраженная через энергию реакции при нуле температур (4.5) и разности энергий между  $i$ -м изомером и основным состоянием:  $\Delta_k(m) = \varepsilon_k(m) - \varepsilon_0(m)$ .

В отличие от поиска компонент ансамбля при  $T = 0$  К, здесь мы имеем дело с минимизацией нелинейной функции. Это связано с появлением энтропийного слагаемого  $k_B T \sum C_m \ln C_m$ . Для минимизации  $f_R$  (4.11) с дополнительными условиями на концентрации, совпадающими с (4.3) мы воспользовались методом внутренней точки [61]. Результаты оптимизации для случая  $T = 500$  К представлены на рисунке 4.4.

Так же как и для  $T = 0$  К (рис. 4.2), изображены графики только тех функций  $C_m(N(\text{H}_2))$ , которые имеют отличные от нуля значения. Картина распределения компонент ансамбля схожа с полученной для нулевой температуры, но имеется ряд существенных отличий. Первое из них, самое очевидное, это возникновение

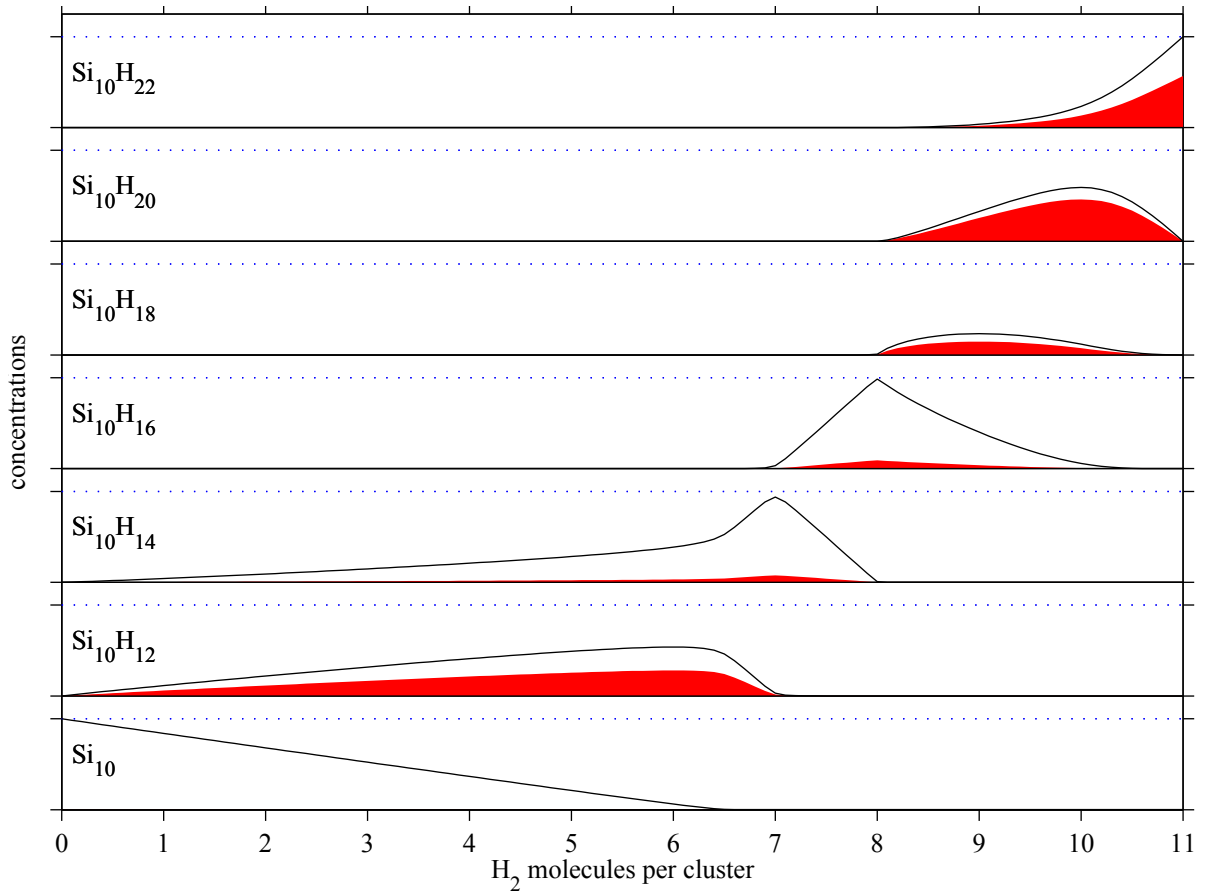


Рисунок 4.4: Концентрации кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  как функции  $N(\text{H}_2)$  в равновесном ансамбле при  $T = 500$  К. Сплошные горизонтальные линии соответствуют  $C_m = 0$ , пунктирные —  $C_m = 1$ . Заливкой обозначена доля изомеров.

в ансамбле кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{12}$  при  $0 < N(\text{H}_2) < 7$ , и  $\text{Si}_{10}\text{H}_{18}$  при  $8 < N(\text{H}_2) < 11$ , которые отсутствовали в ансамбле при 0 К. Их наличие, в свою очередь, понижает долю кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$  и  $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$ . Второе отличие связано с появлением в ансамбле изомеров, долю которых для каждой степени пассивации мы изобразили на этом же графике. Концентрации изомеров были вычислены по простой формуле

$$C_m^{\text{isomers}} = C_m \left( 1 - \frac{e^{-\varepsilon_0(m)/(k_B T)}}{\mathcal{Z}_m} \right), \quad (4.13)$$

где  $\mathcal{Z}_m = \sum_m \exp(-\varepsilon_k(m)/(k_B T))$  — статсумма кластера со степенью пассивации  $m$ . Видим, что в кластерах  $\text{Si}_{10}\text{H}_{12}$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_{18}$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$  и  $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$  изомеры количественно превосходят стабильные кластеры.

Есть еще одно важное отличие от нулевой температуры, не заметное на рисунке 4.4б которое связано с проблемой однородности. Напомним, когда темпе-



ратура равнялась нулю мы имели ряд значений  $N(\text{H}_2)=0, 7, 8, 10, 11$ , при которых ансамбль получался однородным. При  $T = 0 \text{ К}$  и  $N(\text{H}_2) = 8$ , как мы видим, концентрация  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ , на первый взгляд тоже стремится к единице, однако если мы обратимся к численным значениям  $C_m$ , то получим, что концентрации всех остальных кластеров отличны от нуля и лежат в пределах от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$ , что видно на графике рис. 4.5, выполненного в логарифмическом масштабе.

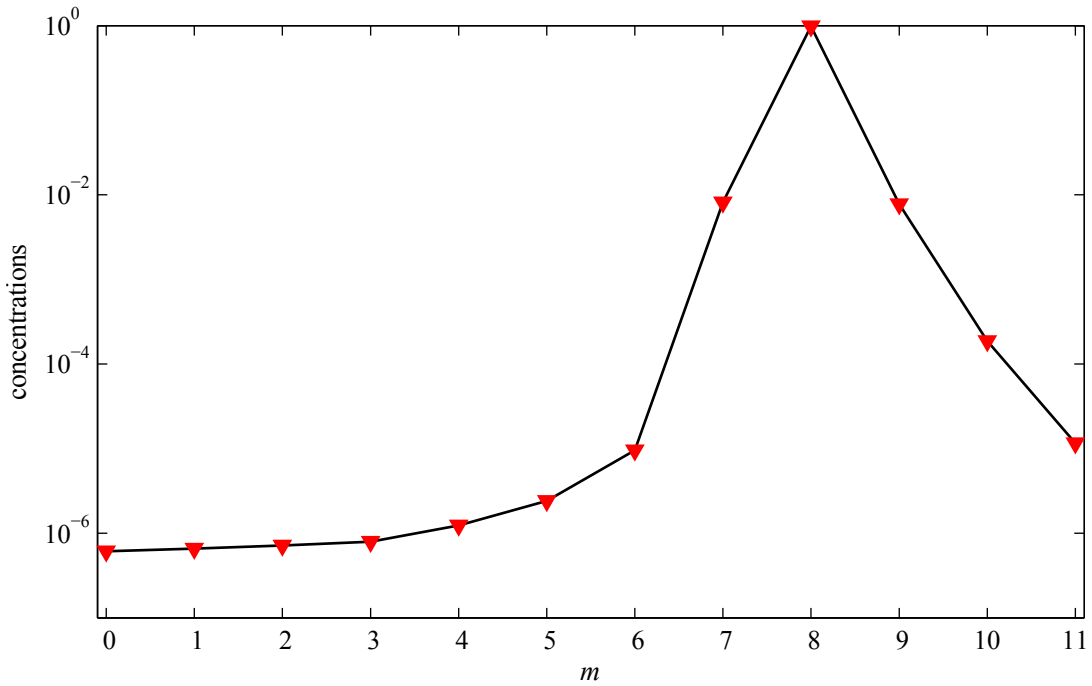


Рисунок 4.5: Концентрации кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  в равновесном ансамбле при  $T = 500 \text{ К}$ , соответствующие среднему числу молекул водорода  $N(\text{H}_2)=8$

Таким образом, повышение температуры разрушает однородность ансамбля, осуществимую при  $T = 0 \text{ К}$ . Для прояснения этой особенности перейдем к аналитическому рассмотрению.

Прежде всего заметим, что нелинейный член  $k_{\text{B}}T \sum C_m \ln C_m$  имеет отрицательные значения в связи с условием  $0 \leq C_m \leq 1$ , в связи с чем точка минимума функции  $f_{\text{R}}$  сдвигается от границ допустимой области поиска (где она находится при  $T \rightarrow 0 \text{ К}$ ) внутрь, где ее положение определяется обычными условиями

$$\frac{df_{\text{R}}}{dC_m} = 0. \quad (4.14)$$

Далее, из  $M+1$  переменной  $C_m$  только  $M-1$  являются линейно независимыми, в то время как две остальных, которые мы обозначим как  $C_{m'}$  и  $C_{m''}$ , определяются

из условий (4.3). Отсюда следует, что независимые концентрации  $C_m$  ( $m \neq m'$ ,  $m''$ ) можно найти, решив систему уравнений (4.14), которая приобретает вид

$$0 = \frac{\partial f_R}{\partial C_{m'}} \frac{\partial C_{m'}}{\partial C_m} + \frac{\partial f_R}{\partial C_{m''}} \frac{\partial C_{m''}}{\partial C_m} + \frac{\partial f_R}{\partial C_m}. \quad (4.15)$$

Частные производные функции  $f_R$  находятся из (4.11) и имеют вид

$$\frac{\partial f_R}{\partial C_m} = \varepsilon_R(m, T) + k_B T (\ln C_m + 1). \quad (4.16)$$

Продифференцировав условия (4.3), получим пару уравнений:

$$\begin{aligned} 1 + \frac{\partial C_{m'}}{\partial C_m} + \frac{\partial C_{m''}}{\partial C_m} &= 0 \\ m + m' \frac{\partial C_{m'}}{\partial C_m} + m'' \frac{\partial C_{m''}}{\partial C_m} &= 0, \end{aligned}$$

которые решаются элементарно и дают следующие выражения для частных производных:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{m'}}{\partial C_m} &= -\frac{m'' - m}{m'' - m'}, \\ \frac{\partial C_{m''}}{\partial C_m} &= -\frac{m - m'}{m'' - m'} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Совокупность уравнений (4.15) – (4.17) вместе с условиями (4.3) определяют концентрации компонент ансамбля при конечной температуре  $T$ . Они имеют довольно простое решение при  $N(\text{H}_2) = m_0$ , где  $m_0$  соответствует кластерам, образующим однородный ансамбль при нулевой температуре. В этом случае можно сделать предположение, что кроме  $C_{m_0}$  ненулевыми являются лишь «соседние» концентрации —  $C_{m_0-1}$  и  $C_{m_0+1}$ . Физически это можно обосновать тем, что ансамбль, бывший однородным при  $T = 0$  К теряет однородность в основном из-за отрыва от кластера одной молекулы водорода и присоединения его к другому кластеру, в то время как более сложные перераспределения водорода менее вероятны. Итак, наш ансамбль является почти однородным, что можно выразить в виде

$$C_{m_0} = 1 - s, \quad (4.18)$$

где  $s$  — малая величина. Подставив это выражение в граничные условия (4.3), получаем систему уравнений:

$$C_{m_0-1} + 1 - s + C_{m_0+1} = 1, \quad (4.19)$$

$$(m_0 - 1)C_{m_0-1} + m_0(1 - s) + (m_0 + 1)C_{m_0+1} = m_0, \quad (4.20)$$

откуда имеем, что

$$C_{m_0-1} = C_{m_0+1} = \frac{s}{2}. \quad (4.21)$$

Подставляя эти концентрации в (4.15) и учтя соотношения (4.16) и (4.17), получим

$$0 = -\frac{1}{2} \left[ \varepsilon_R(m_0 - 1, T) + k_B T \left( \ln \frac{s}{2} + 1 \right) \right] - \frac{1}{2} \left[ \varepsilon_R(m_0 + 1, T) + k_B T \left( \ln \frac{s}{2} + 1 \right) \right] + \varepsilon_R(m_0, T) + k_B T (\ln(1 - s) + 1), \quad (4.22)$$

откуда имеем окончательное соотношение для  $s$ :

$$s = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\Delta}{2k_B T}\right)} \approx 2 \exp\left(-\frac{\Delta}{2k_B T}\right), \quad (4.23)$$

где символом  $\Delta$  обозначено выражение

$$\Delta = \varepsilon_R(m_0 - 1, T) - 2\varepsilon_R(m_0, T) + \varepsilon_R(m_0 + 1, T). \quad (4.24)$$

Полученная аналитическая оценка весьма точна. Для  $N(\text{H}_2)=8$  оптимизация методом внутренней точки дает  $C_7 = 8.1 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_9 = 7.8 \cdot 10^{-3}$ , и  $C_8 = 0.9838$ , в то время как из (4.23) имеем  $C_7 = C_9 = 7.9 \cdot 10^{-3}$  и  $C_8 = 0.9842$ .

Уравнение (4.23) так же указывает на то, что стабильность ансамбля кластеров при увеличении температуры определяется знаком и значением величины  $\Delta$  (4.24), которая является центральным приближением второй производной функции  $\varepsilon_R(m, T)$  по  $m$ . Этот критерий близок к условию устойчивости системы к диффузии, определяемый второй производной энтропии по концентрации [62]

### 4.3 Выводы

На основе полученных стабильных структур кластеров и их низколежащих изомеров был изучен фазовый состав ансамбля кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  при различных концентрациях пассивирующего водорода  $N(\text{H}_2)$ . Рассмотрены случаи нулевой и конечной ( $T = 500$  К) температур. Ансамбль рассматривался как газ невзаимодействующих кластеров, подчиняющихся бoльцмановской статистике,

причем набор состояний кластеров ограничивался изменением их топологической конфигурации.

Установлено, что при нулевой температуре ансамбль является либо однородным (состоящим из  $\text{Si}_{10}$  при  $N(\text{H}_2) = 0$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$  при  $N(\text{H}_2) = 7$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$  при  $N(\text{H}_2) = 8$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$  при  $N(\text{H}_2) = 10$  или  $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$  при  $N(\text{H}_2) = 11$ ), либо представляет собой бинарную смесь:  $\text{Si}_{10}$  и  $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$  при  $0 < N(\text{H}_2) < 7$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$  и  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$  ( $7 < N(\text{H}_2) < 8$ ),  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$  и  $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$  ( $8 < N(\text{H}_2) < 10$ ), или  $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$  и  $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$  ( $10 < N(\text{H}_2) < 11$ ). Отсутствие в ансамбле кластеров с малой степенью пассивации объясняется наличием разорванных связей.

При конечных температурах число компонент ансамбля увеличивается — появляются кластеры  $\text{Si}_{10}\text{H}_{12}$  и  $\text{Si}_{10}\text{H}_{18}$ . Кроме того заметную долю составляют низкоэнергетичные изомеры. Еще одним эффектом повышения температуры является невозможность получения однородного равновесного ансамбля. При концентрации водорода  $N(\text{H}_2) = 8$  (обеспечивающей при  $T = 0 \text{ K}$  однородный ансамбль из  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ ) в случае конечных температур в ансамбле наблюдается  $\sim 1.5\%$  примесей. Аналитические вычисления показали, что величина примесей определяется центральным приближением второй производной энергии реакции кластера  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  по степени пассивации  $m$ .

## Глава 5

# Электронная структура кластеров. Закономерности и роль в сверхпроводимости

Одним из наиболее многообещающих путей применения кремниевых нано-кластеров является использование их в нанoeлектронике. Это связано с обнаруженной в 2000 году фотолюминесценцией частиц кремния с размерами порядка 1 нм. Механизм этого явления пока что неизвестен, но очевидно, что он определяется свойствами квазичастичного электронного спектра, в частности — шириной щели в плотности состояний.

В продолжение изложенного выше исследования, в этой главе описаны закономерности изменения электронного спектра кремниевых кластеров, пассивированных водородом зависимости от степени пассивации  $m$ . Анализируются корреляции между шириной щели и геометрией связи в кластере. Также проводится сравнение спектров различных структурных изомеров с одинаковым атомным составом. Несмотря на то, что в качестве одночастичных состояний нами взяты кон-шеровские орбитали, дающие неправильные значения щели, их оказывается достаточно для качественного описания указанных закономерностей.

Еще одним примером, когда уменьшение размеров приводит к качественно новым свойствам, является сверхпроводимость в металлических кластерах. Оказывается, что и в этом случае изменение электронного спектра играет ключевую роль. В параграфе 5.2 приводятся результаты модельного расчета свойств

кластеров с парным взаимодействием гамильтониана БКШ. Показано, что существенную роль играет кратность вырождения верхней заполненной оболочки кластера.

## 5.1 Корреляции между кон-шэмовским спектром и стабильностью кластеров

Плотность электронных состояний,  $N(E)$  является основной характеристикой электронной структуры материала. Она определяется соотношением

$$N(E) = \frac{1}{A} \sum_k \delta(E - \varepsilon_k), \quad (5.1)$$

где  $\varepsilon_k$  — энергии одночастичных состояний,  $A$  — некоторый нормировочный фактор.

Далее мы под электронными состояниями будем подразумевать орбитали, фигурирующие в уравнениях Кона-Шэма (2.28). Плотность таких состояний характеризует лишь один вклад в полную энергию, а именно — сумму одночастичных энергий. Однако некоторые особенности  $N(E)$  часто указывают и на те свойства системы, которые определяются ее полной энергией. Например, высокое значение плотности состояний на уровне Ферми в металлах указывает на нестабильность по отношению к искажениям решетки или спиновой поляризации. Другой пример — в стандартной теории сверхпроводимости известно, что температура сверхпроводящего фазового перехода определяется формулой  $T_C = A \exp(-1/(N(E_F)V))$ , где  $A$ ,  $V$  — константы, определяемые колебательными свойствами материала, а  $N(E_F)$  — плотность состояний на уровне Ферми. В связи с этим, при изучении наиболее стабильных структур кремниевых нанокластеров из кремния мы уделяли особое внимание плотности электронных состояний, чтобы не упустить возможное наличие корреляций между поведением  $N(E)$  и другими их характеристиками.

На рисунке 5.1 представлены рассчитанные плотности состояний для всех стабильных кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ , где в формуле (5.1) вместо дельта-функций использованы гауссовы функции с размытием 0.1 эВ.

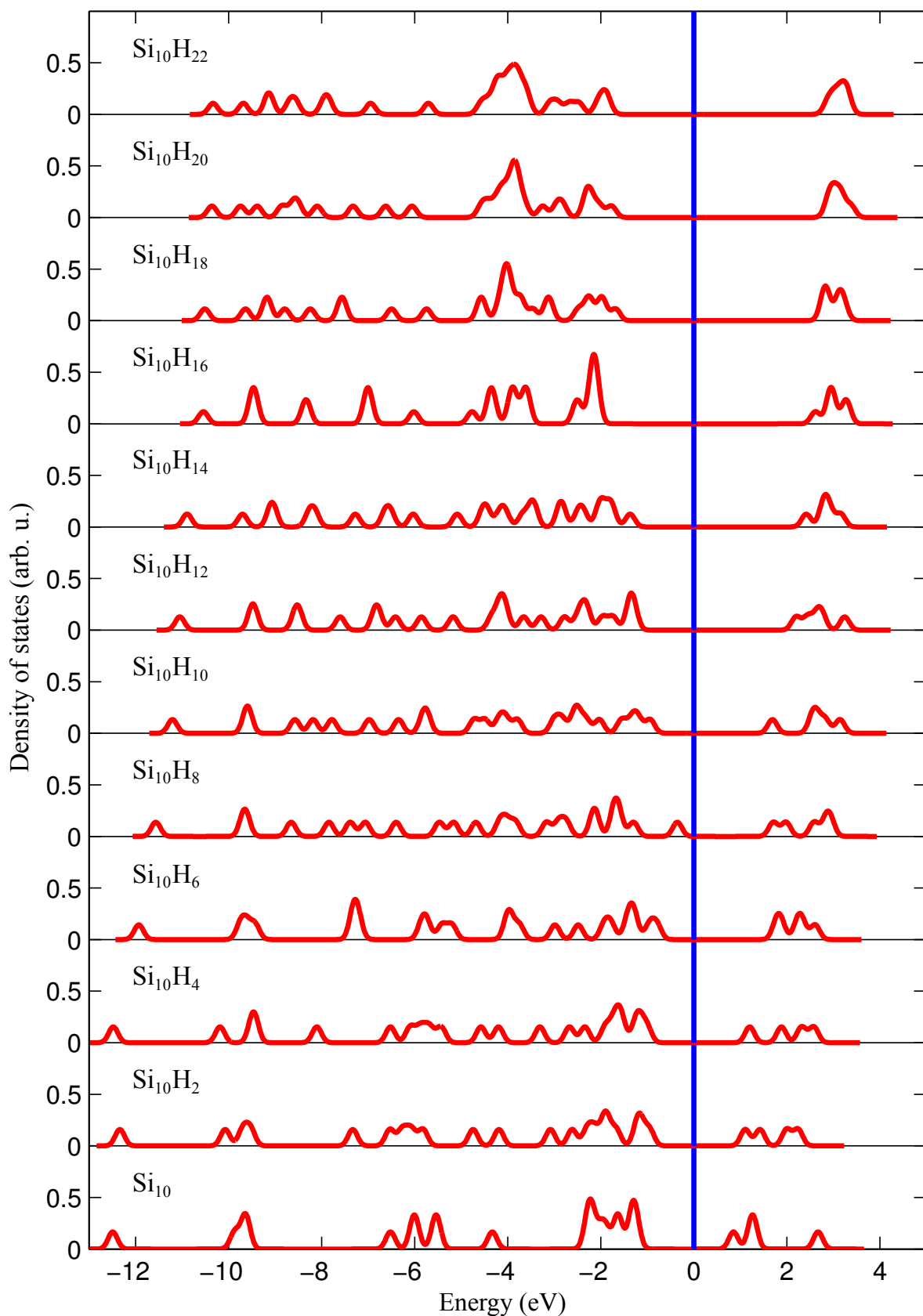


Рисунок 5.1: Плотности кон-шемовских состояний стабильных кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ . Энергия отсчитывается от уровня ферми (вертикальная линия,  $E_F = 0$  эВ)

Сравнение графиков явно указывает на две характерных особенности. Во-первых, видно, что с увеличением степени пассивации увеличивается полупроводниковая щель  $\Delta g$  — разность энергий между нижним незаполненным и верхним заполненным уровнями. Соответствующий график показан на рисунке 5.2. Видно, что при переходе к полностью пассивированным кластерам щель увеличивается приблизительно на 2 эВ, что коррелирует с энергиями реакции и наличием соответствующих кластеров в ансамбле.

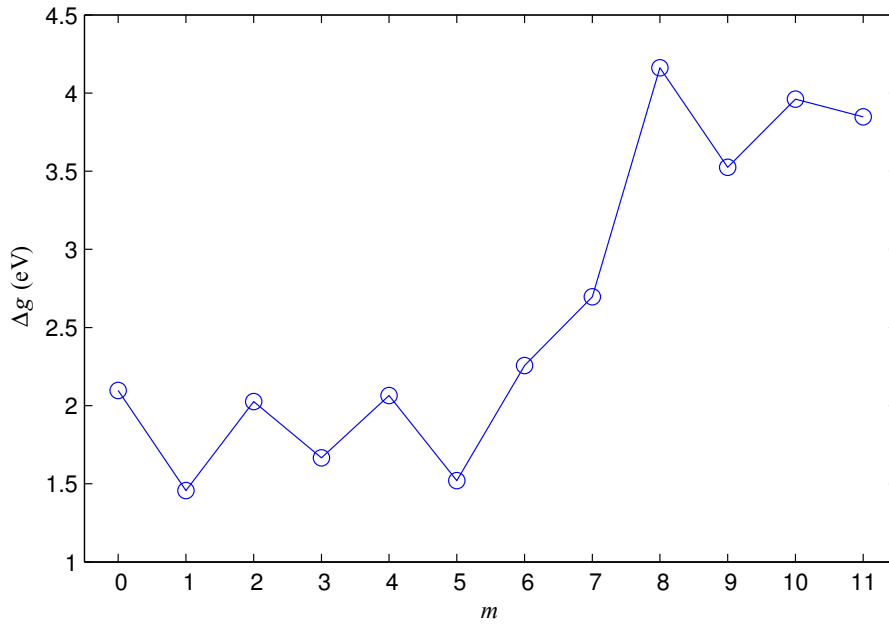


Рисунок 5.2: Ширина щели в стабильных кластерах  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ .

Вторая особенность — уменьшение ширины валентной зоны. Чтобы количественно охарактеризовать это явление, определим ширину валентной зоны  $W_{\text{val}}$  следующим образом. Настоящее распределение электронных уровней в валентной зоне  $N(E)\theta(E_{\text{F}} - E)$  заменим прямоугольным распределением с тем же «центром масс» и полным интегралом. Если потребовать равенство среднеквадратичных отклонений энергии, то получим, что

$$W_{\text{val}} = 2\sqrt{3} \left\{ \frac{\int dE \theta(E_{\text{F}} - E) N(E) (E - \bar{E})^2}{\int dE \theta(E_{\text{F}} - E) N(E)} \right\}^{1/2}, \quad (5.2)$$

где  $\bar{E}$  — центр валентной зоны:

$$\bar{E} = \frac{\int dE \theta(E_{\text{F}} - E) N(E) E}{\int dE \theta(E_{\text{F}} - E) N(E)}. \quad (5.3)$$

На графике 5.3 видна монотонно убывающая зависимость  $W_{\text{val}}$  от степени пассивации  $m$ .



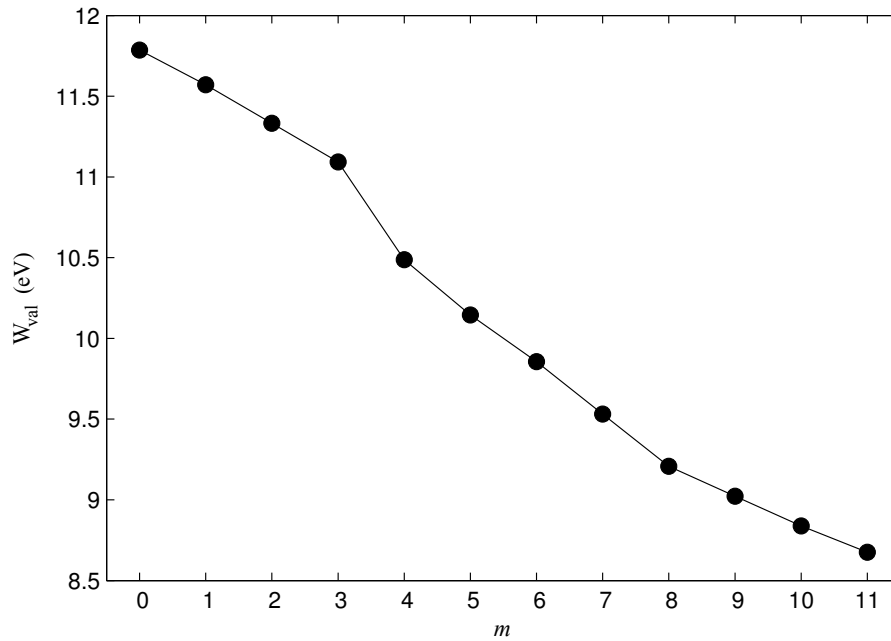


Рисунок 5.3: Ширина валентной зоны в кластерах  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ .

Кроме сравнения кластеров с различным составом нами так же были исследованы плотности состояний для изомеров. Однако каких либо существенных различий между основным состоянием и изомерами обнаружено не было. В качестве иллюстрации на рисунке 5.4 приведены графики  $N(E)$  для изомеров кластера  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$

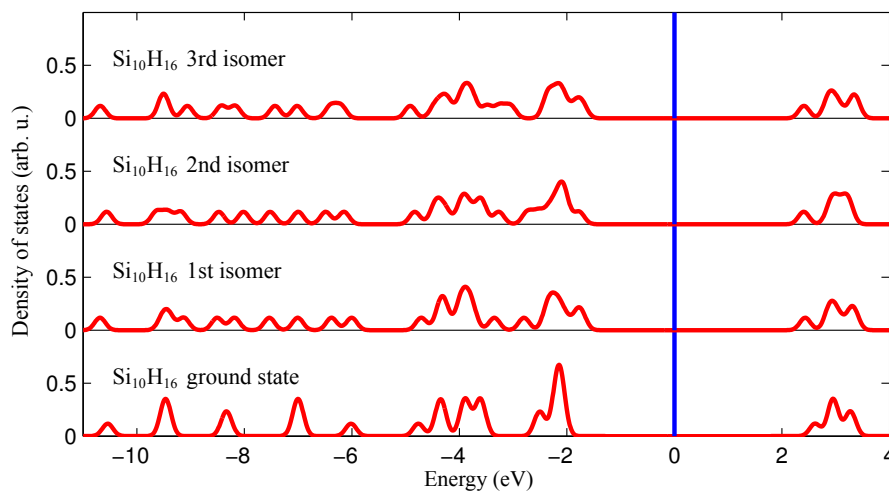


Рисунок 5.4: Плотности состояний в основном состоянии и первых трех изомерах кластера  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ .  $E_F = 0$  eV.

## 5.2 Влияние особенностей одночастичного спектра на сверхпроводящие свойства кластеров

В данном параграфе в качестве примера важности роли особенностей электронного спектра приводится исследование сверхпроводимости в малых кластерах алюминия.

Косвенное свидетельство перехода в сверхпроводящее в таких кластерах состояние было получено при изучении теплоемкости отдельных кластеров алюминия. В работе [3] производились калориметрические исследования, которые показали, что у кластерных ионов  $Al_{45}^-$  и  $Al_{47}^-$  существует пик в теплоемкости при  $T \approx 200 K$ . Поскольку кластеры алюминия не являются магнитными системами и структурных изменений при указанной температуре не происходит, естественно предположить, что мы имеем дело с переходом в сверхпроводящее состояние. Если дело обстоит именно так, то этот результат примечателен не только тем, что критическая температура перехода намного выше таковой для объемных образцов, но и тем, что данное значение  $T_C$  является на сегодня рекордно высокой.

Основой для попыток объяснения такого сильного проявления сверхпроводящих свойств в кластерах стали особенности электронного спектра. В этом направлении ключевой является работа Найта и соавторов [63], где обнаружено, что электронные спектры в кластерах соответствуют наличию в них энергетических оболочек, подобных оболочкам атомов или ядер. Каждая оболочка, в случае сферически-симметричного кластера, сильно вырождена. Можно предположить, что во взаимодействии спаривания участвуют только две оболочки — верхняя заполненная и нижняя незаполненная [64]. Качественно появление сверхпроводимости в такой системе можно объяснить так. Высокая кратность вырождения НОС аналогична повышению плотности состояний на уровне Ферми в объемном образце, что ведет к увеличению  $T_C$ .

В настоящей работе, как и в [65], мы использовали метод точной диагонализации, однако вместо эквидистантного спектра мы, следуя [64], моделируем кластер двумя вышеуказанными оболочками.

Остановимся кратко на описании метода. Основой для практически любого теоретического исследования сверхпроводимости является гамильтониан БКШ,

$$H = H_0 + H_{int}, \quad (5.4)$$

$$H_0 = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha}, \quad H_{int} = - \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha,\beta} a_{\alpha}^{\dagger} a_{-\alpha}^{\dagger} a_{-\beta} a_{\beta}. \quad (5.5)$$

В этом гамильтониане операторы рождения  $a_{\alpha}^{\dagger}$  и уничтожения  $a_{\alpha}$  электрона в состоянии  $\alpha$  подчиняются каноническим антикоммутационным соотношениям. Состояния  $\alpha$  устроены таким образом, что для каждого состояния  $\alpha$  существует состояние  $-\alpha$ , обращенное по времени. Состояние электронов в кластере с оболочечной структурой характеризуется главным квантовым числом  $n = 1, 2, 3, \dots$ , орбитальным моментом  $l = 0, 1, \dots$ , проекцией момента на выделенную ось  $m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$  и проекцией спина на эту же ось  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ , т.е.  $\alpha = \{n, l, m_l, m_s\}$ ; при этом  $-\alpha = \{n, l, -m_l, -m_s\}$ .

В дальнейшем мы будем также считать, что спектр одночастичных возбуждений невозмущенной взаимодействием системы  $\varepsilon_{\alpha}$  и матричный элемент  $V_{\alpha\beta}$  удовлетворяют соотношениям

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\alpha} &= \varepsilon_{-\alpha}, \\ V_{\alpha,\beta} &= -V_{-\alpha,\beta} = -V_{\alpha,-\beta}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Рассмотрим  $N$ -частичное состояние. Пусть задано множество из  $N$  неповторяющихся одночастичных состояний

$$\mathcal{N} = \{\alpha_1, \dots, \alpha_N\} \quad (5.7)$$

Все такие состояния, как уже отмечалось, разбиты на пары  $\alpha$  и  $-\alpha$ . Пусть  $\mathcal{E}$  — подмножество состояний  $\alpha$  из  $\mathcal{N}$  с проекцией спина  $m_s = 1/2$ , у которых есть пара  $-\alpha$  из  $\mathcal{N}$ , т.е.

$$\mathcal{E} = \{\alpha = \{n, l, m_l, +\frac{1}{2}\} \in \mathcal{N} \mid -\alpha \in \mathcal{N}\} \quad (5.8)$$

обозначим такие состояния  $\mathcal{E} = \{\alpha_1, \dots, \alpha_K\}$ , причем  $2K \leq N$ . Обозначим за  $\mathcal{O}$  подмножество неспаренных состояний из  $\mathcal{N}$ , т.е.

$$\mathcal{O} = \{\alpha \in \mathcal{N} \mid -\alpha \notin \mathcal{N}\} \quad (5.9)$$

Число таких состояний равно  $N-2K$ . Запишем базисное  $N$ -частичное состояние в виде

$$\mathcal{N} = |\mathcal{O}\rangle \otimes |\mathcal{E}\rangle, \quad (5.10)$$

где

$$|\mathcal{O}\rangle = \prod_{\alpha \in \mathcal{O}} a_{\alpha}^{\dagger} |0\rangle, \quad |\mathcal{E}\rangle = \prod_{\alpha \in \mathcal{E}} a_{\alpha}^{\dagger} a_{-\alpha}^{\dagger} |0\rangle \quad (5.11)$$

В этих выражениях  $|0\rangle$  — вакуумное состояние, т.е.  $a_{\alpha} |0\rangle = 0$  для всех  $\alpha$ . Коммутатор  $[H_{int}, a_{\alpha}^{\dagger}]$  имеет вид

$$[H_{int}, a_{\alpha}^{\dagger}] = -2 \sum_{\beta} V_{\beta, \alpha} a_{\beta}^{\dagger} a_{-\beta}^{\dagger} a_{-\alpha}, \quad (5.12)$$

из чего следует, что  $H_{int} |\mathcal{O}\rangle = 0$  (т.к. на вакуумное состояние действует оператор уничтожения) и

$$H |\mathcal{O}\rangle = \sum_{\alpha \in \mathcal{O}} \varepsilon_{\alpha} |\mathcal{O}\rangle \quad (5.13)$$

Найденное соотношение явно иллюстрирует хорошо известное утверждение из модели БКШ: если начальное состояние содержит неспаренные электроны ( $\alpha \in \mathcal{O}$ ), то они эволюционируют свободным образом, не участвуя во взаимодействии.

Исследуем как действует гамильтониан на состояние  $|\mathcal{E}\rangle$ . Для этого вычислим коммутатор

$$[H_{int}, a_{\alpha}^{\dagger} a_{-\alpha}^{\dagger}] = -2 \sum_{\beta} V_{\beta, \alpha} a_{\beta}^{\dagger} a_{-\beta}^{\dagger} (1 - a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha} - a_{-\alpha}^{\dagger} a_{-\alpha}) \quad (5.14)$$

Используя это соотношение, получим

$$H |\mathcal{E}\rangle = \sum_{\mathcal{E}'} H_{\mathcal{E}\mathcal{E}'} |\mathcal{E}'\rangle \quad (5.15)$$

$$H_{\mathcal{E}\mathcal{E}'} =$$

$$2 \sum_{k=1}^K \left( \prod_{i=1}^{k-1} \delta_{\alpha_i, \beta_i} \right) \left( \varepsilon_{\alpha_k} \delta_{\alpha_k, \beta_k} - 2V_{\alpha_k, \beta_k} \right) \left( \prod_{i=k+1}^K \delta_{\alpha_i, \beta_i} \right), \quad (5.16)$$

Опишем процедуру получения спектра нашей  $N$ -частичной системы. Каждое одночастичное состояние  $\alpha$  порождает пространство состояний  $h_\alpha$ , состоящее из двух векторов  $|0\rangle_\alpha$  и  $a_\alpha^\dagger |0\rangle_\alpha$  ( $a_\alpha |0\rangle_\alpha = 0$ ). Пусть число состояний  $\alpha$  равно  $2M$ . Полное фоковское пространство исследуемой системы можно определить как

$$\mathcal{H} = \bigotimes_{\alpha} h_{\alpha} \quad (5.17)$$

полное число базисных состояний в этом пространстве равно  $2^{2M}$ , число же  $N$ -частичных состояний находится вычислением биномиального коэффициента  $C_{2M}^N = \frac{(2M)!}{N!(2M-N)!}$ .

На первом шаге фиксируем количество пар электронов  $K$  в собственном состоянии энергии многочастичной системы. Тем самым фиксируется количество неспаренных электронов, равное  $N - 2K$ . Число  $K$  пробегает значения

$$K = 0, 1, \dots, \frac{N}{2} \quad \text{для четного значения } N, \quad (5.18)$$

$$K = 0, 1, \dots, \frac{N}{2} - 1 \quad \text{для нечетного значения } N. \quad (5.19)$$

Второй шаг. Для заданного числа неспаренных электронов  $N - 2K$  находим все возможные подмножества  $\mathcal{O}_{q(K)}$ , которые мы пронумеруем индексом  $q$ . Если подсчитать количество таких подмножеств, то мы найдем, что  $q$  пробегает значения

$$q = 1, \dots, 2^{N-2K} C_M^{N-2K}$$

Состояние  $|\mathcal{O}_q\rangle$  получается действием проектора

$$P_q = \prod_{\alpha \in \mathcal{O}_q} P_\alpha, \quad P_\alpha = \left( a_\alpha^\dagger a_\alpha - a_{-\alpha}^\dagger a_{-\alpha} \right)^2 \quad (5.20)$$

на пространство  $\mathcal{H}$ . Легко видеть, что действие проектора  $P_\alpha$  на многочастичное состояние сводится к умножению на нуль, если в этом состоянии заняты или свободны оба одночастичных состояния  $\alpha$  и  $-\alpha$ , и к умножению на единицу если занято только одно из них.

Третий шаг. Определим подпространство пространства  $\mathcal{H}$ , в котором происходит взаимодействие пар. Для заданного  $q(K)$  это  $(I - P_{q(K)}) \mathcal{H}$ . Число парных состояний вида  $a_\alpha^\dagger a_{-\alpha}^\dagger |0\rangle$  в этом пространстве равно  $M - N + 2K$ . Подпространство этого пространства, в котором рассеивается ровно  $K$  пар, обозначим  $\mathcal{H}_E$ .

Введем в  $\mathcal{H}_{\mathcal{E}}$  базис  $|\mathcal{E}\rangle$ , который имеет вид (5.11), и занумеруем базисные состояния индексом  $p = 1, \dots, C_M^{M-N+2K}$ . Теперь нужно диагонализировать матрицу  $H_{\mathcal{E},\mathcal{E}'} = H_{p,p'}$ . Пусть собственные значения этой матрицы равны

$$E_P(q(K)), \quad P = 1, \dots, C_M^{M-N+2K} \quad (5.21)$$

Здесь аргумент собственного значения означает, что вид  $H_{p,p'}$ , и, следовательно, само собственное значение зависят от выбора  $q(K)$ . Тогда можно сделать еще один шаг и найти собственные значения нашей многочастичной системы. Эти собственные значения равны

$$E_n \equiv E_{K,q(K),P(q(K))} = \sum_{\alpha \in \mathcal{O}_q(K)} \varepsilon_{\alpha} + E_P(q(K)), \quad (5.22)$$

$$K = 0, \dots, \frac{N}{2} \left( \text{или } \frac{N-1}{2} \right),$$

$$q = 1, \dots, 2^{n-2K} C_M^{N-2K}, \quad p = 1, \dots, C_M^{M-N+2K}$$

Полное число уровней энергии равно

$$\sum_{K=0}^{N/2} 2^{N-2K} C_M^{N-2K} C_{M-N+2K}^K = C_2 M^N \quad (5.23)$$

Итак, для вычисления спектра нам необходимо иметь следующие входные данные

1. Одночастичный спектр  $\varepsilon_{\alpha}$ ,  $\alpha = 0, 1, \dots, n$
2. Кратность вырождения каждого уровня спектра  $g_{\alpha}$ ,  $\alpha = 0, 1, \dots, n$
3. Матричные элементы взаимодействия  $V_{\alpha,\beta} = \overline{V_{\beta,\alpha}}$ ,  $\alpha, \beta = 0, 1, \dots, n$
4. Число частиц  $N$

Зная энергетический спектр можно сделать решающий шаг и найти зависимость теплоемкости нашей физической системы от температуры, используя

следующую формулу

$$C_V = \frac{1}{T^2} \left( \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right) \quad (5.24)$$

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n E_n^2 e^{-E_n/T}, \quad (5.25)$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-E_n/T}, \quad Z = \sum_n e^{-E_n/T}, \quad (5.26)$$

где  $T$  — температура, выраженная в энергетических единицах.

Нами была написана программа, реализующая описанную процедуру. Программа позволяет получить следующие результаты

1. Энергетический спектр  $N$ -частичной системы
2. Гистограмму плотности многочастичных энергетических состояний
3. Зависимость теплоемкости исследуемой системы от температуры  $C_V(T)$

Программа быстро и эффективно работает на стандартном РС, если

$$C_M^{N/2} \lesssim 3000, \quad \text{при этом } M = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n g_{\alpha} \quad (5.27)$$

Из перечисленных возможностей нас в данном случае будет интересовать третий пункт — теплоемкость.

Для тестирования программы была вычислена зависимость теплоемкости от температуры для системы, содержащей  $N = 10$  частиц на 10 2-кратно вырожденных эквидистантных одночастичных уровней. Матричный элемент брался независимым от индексов уровней и равным  $V = 0.224d$ , где  $d$  — расстояние между уровнями. Это было сделано потому, что такая задача была решена ранее в [66] методом Монте-Карло. Сравнение результатов приведено на рисунке 5.5. Видим, что результаты расчетов совпадают.

Перейдем к моделированию кластера. Как отмечалось во введении, в качестве мотивации наших исследований представлялись экспериментальные исследования частиц  $Al_{45}^-$  и  $Al_{47}^-$ .

Итак, кластер  $Al_{45}^-$  мы будем рассматривать как двухуровневую систему, соответствующую двум оболочкам — верхней заполненной ( $3p$ , кратность вырождения — 6, количество электронов, заполняющих оболочку  $N = 4$ ) и нижней

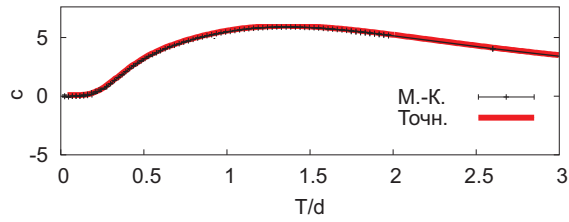


Рисунок 5.5: Теплоемкость эквидистантной системы десяти частиц на десяти двукратно вырожденных уровнях (половинное заполнение). Сравнение точного расчета и результатов расчетов методом Монте-Карло.  $T/d$  — Температура в единицах межуровневого расстояния

незаполненной ( $1j$ , кратность вырождения — 30). Расстояние между уровнями — 40 мэВ. Приведенные параметры соответствуют данным из [3]. Учет только двух оболочек ограничивает наш анализ невысокими температурами (в нашем случае — около 80 К), поскольку при более высоких температурах происходит насыщение верхней оболочки. Зависимостью матричных элементов взаимодействия от состояний мы пренебрежем, то есть  $V_{\alpha\beta} = V$ , для всех  $\alpha$  и  $\beta$ , а величину  $V$  будем считать свободным параметром.

На рисунке 5.6 представлены зависимости теплоемкости от температуры, вычисленные для различных значений парного потенциала.

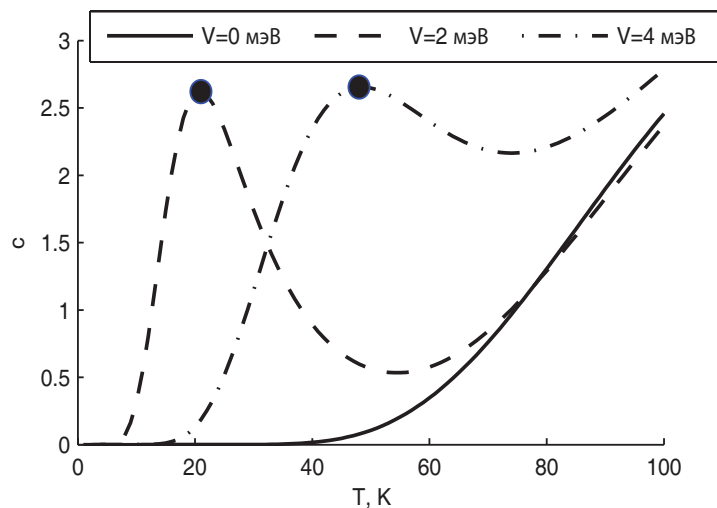


Рисунок 5.6: Теплоемкость системы из двух оболочек с числом электронов  $N = 4$  при разных константах связи  $V$

Вид приведенных зависимостей говорит о существенном влиянии парных корреляций на термодинамические свойства кластеров, которое проявляется в



возникновении пика в зависимости теплоемкости от температуры, как и в объемных сверхпроводниках. Прделав вычисления для различных значений параметра  $V$ , можно построить зависимость положения пика в теплоемкости от величины парного потенциала (см. рис. 5.7). Для объемного сверхпроводника положение этого пика соответствует температуре перехода в сверхпроводящее состояние.

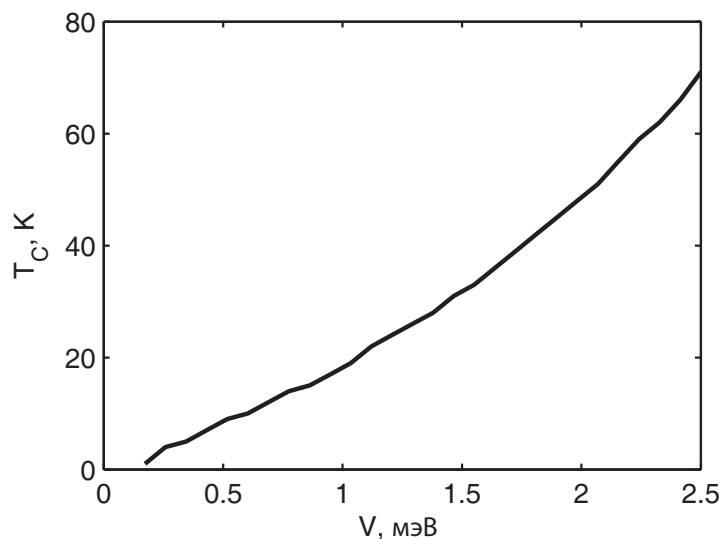


Рисунок 5.7: Зависимость положения пика на температурной шкале от модуля константы связи  $V$

Теперь мы проиллюстрируем утверждение, что именно взаимодействие притяжения (как и в объемных сверхпроводниках) приводит к рассматриваемому эффекту, а не просто взаимодействие между электронами, снимающее вырождение в оболочечной энергетической структуре кластера. На рисунке 5.8 приведены зависимости теплоемкости кластера от температуры для случая потенциала притяжения ( $V = +2$  мэВ) и отталкивания ( $V = -2$  мэВ). Знаки здесь согласованы с записью гамильтониана (5.5).

Для того чтобы прояснить тот факт, что оболочечная структура кластера существенно усиливает роль парных корреляций [64], мы рассмотрим модельный кластер с сильновырожденной верхней заполненной оболочкой ( $g_1 = 14$ ,  $g_2 = 10$ ,  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 40$  мэВ), содержащей  $N = 12$  частиц. Далее мы расщепим оболочечную структуру энергетического спектра в эквидистантную с сохранением «центра тяжести» мультиплетов (расстояние между уровнями — 11 мэВ, крат-

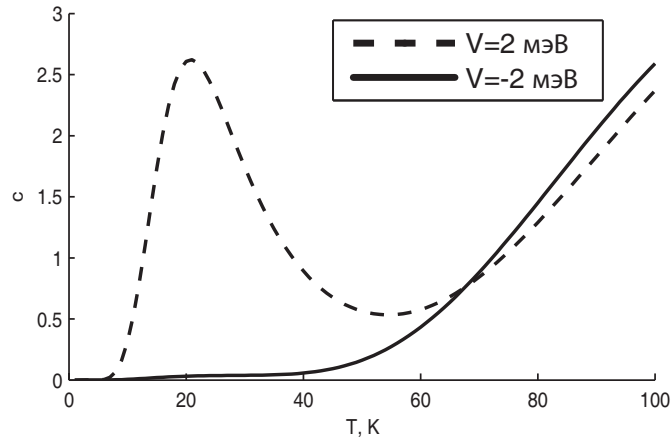


Рисунок 5.8: Теплоемкость системы из двух оболочек для потенциалов отталкивания ( $V = -2$  мэВ) и притяжения ( $V = 2$  мэВ). Знаки соответствуют записи  $H_{int}$

ность вырождения  $g_1 = g_5 = 2$ , остальные уровни — 4) и на рисунке 5.9 сравним поведения теплоемкостей в этих случаях ( $V = 1,5$  мэВ).

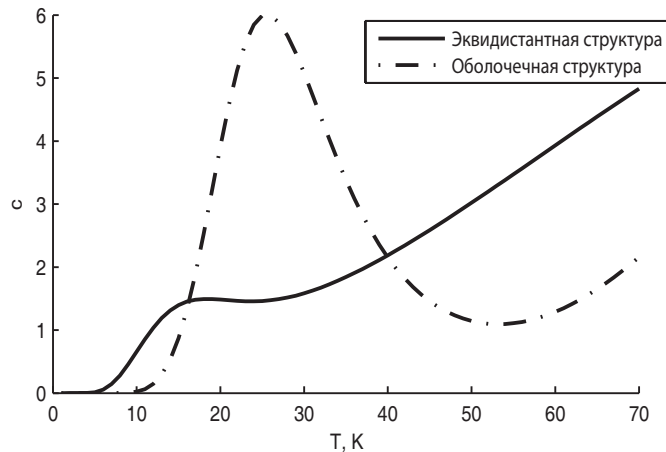


Рисунок 5.9: Сравнение поведения теплоемкости для оболочечной и эквидистантной структур

Сравнение указывает на особую роль оболочечной энергетической структуры кластера в усилении влияния парных корреляций на особенность в поведении теплоемкости последнего.

Рассмотрим следующий вопрос. В нашей двухуровневой модели кластера верхний заполненный уровень заполнен неполностью (степень этого “незаполнения” должна быть минимально возможной, см. [64]). Это открывает возможность парного взаимодействия с электронами, находящимися на более низком,

полностью заполненном уровне. Для прояснения этого вопроса рассмотрим две модели кластера. Пусть первая представляет собой трехуровневую систему с  $\varepsilon_1 = 0$ ,  $g_1 = 10$ ,  $\varepsilon_2 = 30$  мэВ,  $g_2 = 6$ ,  $\varepsilon_3 = 70$  мэВ,  $g_3 = 10$  и числом электронов  $N = 14$ . То есть эта модель учитывает полностью заполненную оболочку. Во второй модели, как мы это делали раньше, эта оболочка исключена. поэтому учитываем лишь два уровня с  $\varepsilon_2 = 30$  мэВ,  $g_2 = 6$ ,  $\varepsilon_3 = 70$  мэВ,  $g_3 = 10$  и числом электронов  $N = 4$ . Из рисунка 5.10 видно, что в пределах нашего качественного рассмотрения влиянием полностью заполненной оболочки можно пренебречь.

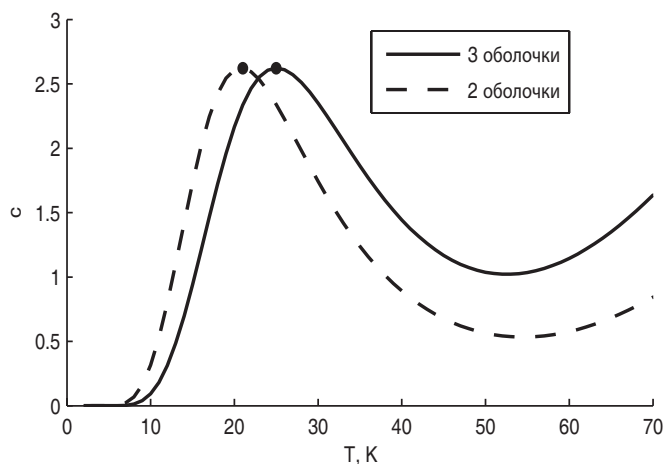


Рисунок 5.10: Влияние добавления снизу полностью заполненной оболочки на теплоемкость ( $V = 2$  мэВ)

Нам остается понять, как зависит особенность в поведении теплоемкости в рассматриваемой модели кластера ( $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 40$  мэВ,  $g_1 = 14$ ,  $g_2 = 10$ ) от количества электронов на верхней заполненной оболочке. На рисунке 5.11 приведены зависимости теплоемкости от температуры при числе электронов  $N = 3, 4, 5, 6$ . Простой анализ этих графиков позволяет сделать следующие выводы. Кластер с полностью заполненной верхней оболочкой (в нашем случае это  $N = 6$ , что соответствует магическому кластеру  $Al_{46}$ ) не демонстрирует пика в поведении теплоемкости. Это напрямую соотносится с результатами экспериментальной работы [3]. Сравнение кривых с  $N = 3, 4, 5$  позволяет говорить об эффекте четности в нашей модели: пик при  $N = 3$  подавлен по сравнению с  $N = 4$ ; при  $N = 5$  у нас две оболочки из трех заняты парами, а третья - заблокирована одним электроном.

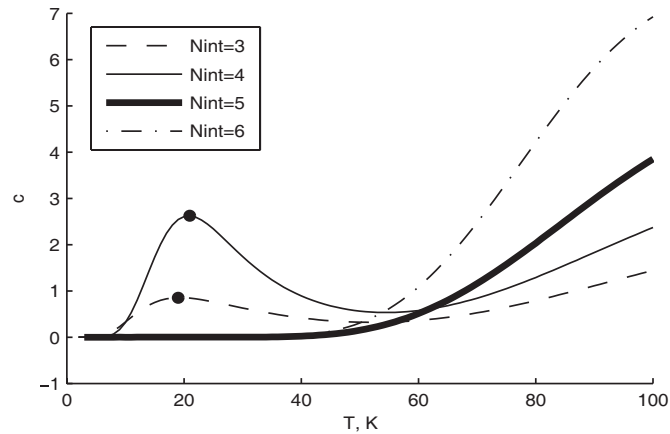


Рисунок 5.11: Теплоемкость для различных чисел частиц в зоне взаимодействия.  $V = 2$  мэВ

Здесь следует обратить внимание, что полученные результаты носят качественный характер. Помимо величины матричного элемента парного взаимодействия  $V_{\alpha\beta}$ , существенное влияние на результат вычислений оказывает структура верхней заполненной и нижней незаполненной оболочек.

### 5.3 Выводы

В настоящей главе были исследованы электронные спектры кластеров и их взаимосвязь с другими свойствами на примере модельного рассмотрения сверхпроводящих кластеров.

На основе полученных в эволюционном расчете структур стабильных кластеров  $Si_{10}H_{2m}$  были построены их электронные спектры. Несмотря на различия между настоящим квазичастичным спектром и спектром кон-шэмовских орбиталей, использование последних верно отражает общие тенденции в изменении особенностей спектра при изменении степени пассивации. В частности, было установлено, что у более стабильных кластеров, соответствующих большему  $m$  увеличивается ширина щели и уменьшается ширина валентной зоны.

В качестве примера взаимосвязи свойств электронных спектров и других важных характеристик кластеров приведено модельное исследование кластеров с парным взаимодействием из теории БКШ. Показано, что положение пика в теплоемкости, соответствующее температуре перехода в сверхпроводящее со-

стояние зависит от кратности вырождения верхней заполненной оболочки кластера.

# Заключение

Основные результаты диссертационной работы можно сформулировать следующим образом:

1. Определены оптимальные структуры и электронные спектры кластеров кремния, пассивированных водородом  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  ( $m = 0 \dots 11$ ). Показано, что устойчивые конфигурации этих кластеров демонстрируют большую изменчивость структур при изменении степени пассивации  $m$ .
2. Установлено, что при увеличении степени пассивации уменьшается ширина валентной зоны в электронном спектре кластеров. Эта особенность обусловлена уменьшением эффективной размерности кластеров — от компактной структуры  $\text{Si}_{10}$  к разветвленной цепочке в кластере  $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$ .
3. Проанализирована зависимость среднего координационного числа атомов кремния в равновесных структурах кластера  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  от количества атомов водорода в кластере. При  $m \geq 6$  каждый атом кремния имеет 4 соседа, что соответствует наиболее энергетически выгодной  $sp^3$ -гибридизации и отсутствию оборванных связей. Эта структурная особенность стабилизирует кластеры и коррелирует с увеличением полупроводниковой щели в кластерах.
4. Разработана схема топологической классификации, позволяющая из имеющегося набора структур выделить конфигурации, различающиеся по топологии связей. Этот метод был использован для определения топологически неэквивалентных низколежащих кластеров-изомеров. Обнаружено, что с ростом степени пассивации разности энергий между низколежащими кластерами-изомерами уменьшается, что связано с большей «рыхлостью» высокопассивированных кластеров.

5. Проанализирован фазовый состав ансамбля кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$  при произвольном среднем числе пассивирующих молекул  $\text{H}_2$ , приходящимся на кластер ( $N(\text{H}_2)$ ). Установлено, что при  $T = 0$  К ансамбль либо однороден (при  $N(\text{H}_2) = 0, 7, 8, 10, 11$ ), либо представляет собой бинарную смесь. При конечной температуре ансамбль всегда неоднороден. В нем, кроме оптимальных структур, в значительном количестве присутствуют кластеры-изомеры.
6. Изучено поведение теплоемкости кластеров с парным притягивающим электронным взаимодействием типа БКШ и оболочечной структурой электронного спектра. Установлено, что при увеличении кратности вырождения верхней заполненной оболочки положение пика в теплоемкости, как функции температуры, сдвигается в область бóльших температур. Это коррелирует с ростом температуры перехода в сверхпроводящее состояние при увеличении плотности электронных состояний на уровне Ферми в объемных сверхпроводниках.

В заключение выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю Успенскому Юрию Алексеевичу за постановку задачи и внимательное отношение к моей работе. Также хочу выразить глубокую признательность Лосьякову Владимиру Владимировичу за многочисленные обсуждения и помощь в работе, Арсееву Петру Иваровичу и участникам руководимого им семинара за полезные замечания и советы.

# Литература

1. NANOSILICON / под ред. V. Kumar. Elsevier, 2007.
2. Black C. T. Ralph D. C., M. Tinkham // Phys.Rev.Lett. 1996. T. 76. C. 688.
3. et al. Cao B // J. Supercond. Nov. Magn. 2008. T. 52. C. 163–166.
4. L Billinge S. J., I. Levin // Science. 2007. T. 316. C. 561.
5. T. Canham L. // Appl. Phys. Lett. 1990. T. 57. C. 1046.
6. Wilson W. L. Szajkowski P. F. Brus L. E. // Science. 1993. T. 262. C. 1241.
7. Risbud S. H. Liu L.-C., F. Shackelford J. // Appl. Phys. Lett. 1993. T. 63. C. 1648.
8. Fujii M. Hayashi S., K. Yamamoto // Jpn. J. Appl. Phys. 1991. T. 30. C. 687.
9. Zhu J. G. et. al. // J. Appl. Phys. 1995. T. 78. C. 4386.
10. Belomoin G. et. al. // Appl. Phys. Lett. 2002. T. 80. C. 841.
11. Calcott P. D. J. et. al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. T. 5. C. L9.
12. Raghavachari K. Pacchioni G. // J. Chem. Phys. 2001. T. 114. C. 4657.
13. Born M. Oppenheimer J. R. // Annalen der Physik. 1927. T. 389. C. 457–484.
14. Wales D. J. et. al // The Cambridge Cluster Database.
15. Xiang Y. et. al // J. Phys. Chem. 2004. T. 108. C. 3586.
16. S. Daw M., I. Baskes M. // Phys. Rev. B. 1974. T. 29. C. 6443.
17. F. Voter A. // Phys. Rev. B. 1974. T. 29. C. 6443.



18. Pople J. A. Santry D. P. Segal G. A. // J. Chem. Phys. 1965. T. 43. C. S129.
19. Pople J. A. Segal G. A. // J. Chem. Phys. 1965. T. 43. C. 9136.
20. Pople J. A. Beveridge D. L. Dobosh P. A. // J. Chem. Phys. 1967. T. 47. C. 2026.
21. Dewar M. J. S. Thiel W. // J. Am. Chem. Soc. 1977. T. 69. C. 3858.
22. Dewar M. J. S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1985. T. 107. C. 3902.
23. J. Tsai C., D. Dorian K. // J. Chem. Phys. 1993. T. 99. C. 6957.
24. H. Stillinger F. // Phys. Rev. E. 1999. T. 59. C. 48.
25. Press W. H. et al. Numerical Recipes. Cambridge University Press, 2007.
26. Modern Methods of Crystal Structure Prediction / под ред. Artem R. Oganov. Wiley-VCH, 2011.
27. J. Wales D. Energy Landscapes. Cambridge University Press, 2004.
28. Kirkpatrick S. Gelatt C. D. jr., P. Vecchi M. // Science. 1983. T. 220. C. 671.
29. Laio A. Gervasio F. L. // Rep. Prog. Phys. 2008. T. 71. C. 126601.
30. F. Pietrucci, W. Andreoni // Phys. Rev. Lett. 2011. T. 107. C. 085504.
31. Jug K. Schluff H.-P. Kupka H., R. Iffert // J. Comput. Chem. 1988. T. 9. C. 803.
32. Y. Ge, D. Head J. // J. Phys. Chem. 2002. T. 106. C. 6997.
33. Y. Ge, D. Head J. // J. Phys. Chem. B. 2004. T. 108. C. 6025–6034.
34. Y. Ge, D. Head J. // Molecular Physics. 2005. T. 103. C. 1035–1045.
35. Rehman H. Springborg M., Y. Dong // J. Phys. Chem. A. 2011. T. 115. C. 2005–2015.
36. Honea E. C. et. al // J. Chem. Phys. 1999. T. 110. C. 12161.
37. Haertelt et. al // J. Chem. Phys. 2012. T. 136. C. 064301.
38. Fischer J. Baumgartner J. Marschner C. // Science. 2005. T. 310. C. 825.

39. R. Oganov A., W. Glass C. // J. Chem. Phys. 2006. T. 124. C. 244704.
40. Oganov A. R. Lyakhov A. O., M. Valle // Acc. Chem. Res. 2011. T. 44. C. 227.
41. Oganov A. R. et al. // Nature. 2009. T. 457. C. 7027.
42. Qiang Zh et al. // Phys. Rev. B. 2013. T. 87. C. 195317.
43. et al. Lyakhov A. O. // Comput. Phys. Commun. 2013. T. 184. C. 1172.
44. Sicher M. Mohr S. Goedecker S. // J. Chem. Phys. 2011. T. 134. C. 044106.
45. Roy S. Goedecker S. Hellmann V. // Phys.Rev.E7. 2008. T. 77. C. 056707.
46. Deaven D.M., Ho K.M. // Phys. Rev. Lett. 1996. T. 75. C. 288.
47. P.Hohenberg W.Kohn // Phys. Rev. B. 1964. T. 136. C. 864.
48. W.Kohn L.J.Sham // Phys. Rev. A. 1965. T. 140. C. 1133.
49. Ceperley D. M. Alder B. J. // Phys. Rev. Lett. 1980. T. 45. C. 566.
50. Perdew J. P. Burke K., M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. 1996. T. 77. C. 3865.
51. Ашкрофт Н. Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир, 1979.
52. Nocedal J. Wright S. J. Numerical Optimization. Springer, 2006.
53. et. al. Gianozzi P // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. T. 21. C. 395502.
54. B. Hartke // Phys.Rev.E7. 1993. T. 97. C. 9973–9976.
55. Vasiliev I. Öğüt S., R. Chelikowski J. // Phys Rev. B. 2001. T. 65. C. 115416.
56. SILICON NANOPHOTONICS / под ред. L. Khriachtchev. World Scientific, 2009.
57. Prelog V., Seiwerth R. // Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B. 1941. T. 74. C. 1644–1648.
58. B. Wiberg K. // Angew. Chem. Int. Ed. 1986. T. 25. C. 312–322.
59. A. Huck // Discrete Appl. Math. 2000. T. 99. C. 71–90.

60. Ландау Л. Д. Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Часть 1. М.: Физматлит, 2002.
61. Byrd R. H. Hribar M. E., J. Nocedal // SIAM J. Optim. 1999. Т. 89. С. 247.
62. Гленсдорф П. Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
63. Knight W. D. et al. // Phys. Rev. Lett. 1984. Т. 52. С. 2141.
64. Кресин В. З Овчинников Ю. Н. // УФН. 2008. Т. 178. С. 449.
65. A. Mastellone G. Falci, Fazio R. // Phys.Rev.E7. 2008. Т. 77. С. 056707.
66. Van Houcke K. Rombouts S. M. A. Pollet L. // Phys. Rev. B. 2006. Т. 73. С. 132509.