

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 200224010

UDC _____

学 位 论 文

一维碱土金属原子链的电子结构和稳定性

Electronic structure and Stability of Alkaline earth atomic chains

陈 国 桢

指导教师姓名: 朱梓忠 教授

申请学位级别: 硕 士

专 业 名 称: 凝 聚 态 物 理

论文提交日期: 2005 年 5 月

论文答辩日期: 2005 年 6 月

学位授予单位: 厦 门 大 学

学位授予日期: 2005 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2005 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	1
Abstract.....	3
第一章 绪 论.....	5
参考文献:	9
第二章 第一性原理理论和计算方法.....	11
2.1 密度泛函理论.....	11
2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理.....	11
2.1.2 Kohn-Sham 方程.....	13
2.1.3 局域密度近似 (LDA)	14
2.1.4 广泛梯度近似 (GGA)	15
2.2 平面波展开的第一性原理赝势法.....	16
2.2.1 平面波基矢.....	17
2.2.2 赝势.....	18
2.2.3 力和 Hellmann-Feynman 定理.....	21
2.3 计算程序—VASP.....	22
2.3.1 程序的简介.....	22
2.3.2 程序的设置.....	22
参考文献.....	26
第三章 一维碱土金属原子链的结构稳定性.....	29
3.1 优化后的几何结构和结合能.....	29
3.2 比较和分析.....	35
参考文献:	43
第四章 一维碱土金属原子链的电子结构.....	45
4.1 电荷密度分析.....	45
4.2 能带结构.....	48
4.3 态密度分析.....	54
参考文献:	62

第五章 总结.....	63
致 谢.....	65

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese	1
Abstract in English	3
1. Introduction.....	5
References	9
2. First-principles theory and calculational methods.....	11
2.1 Density Functional Theory	11
2.1.1 Hohenberg-Kohn Theorem	11
2.1.2 Kohn-Sham Equation	13
2.1.3 Local Density Approximation(LDA)	14
2.1.4 Generalized Gradient Approximation (GGA)	15
2.2 First-principles Pseudopotential Methods used Plane Waves	16
2.2.1 Plane Waves	17
2.2.2 Pseudopotential.....	18
2.2.3 Forces and Hellmann-Feynman Theorem.....	21
2.3 Program—VASP	22
2.3.1 Introduce	22
2.3.2 Setting of The Program	22
References	26
3. Structural Stability of Alkaline Earth Atomic Chain	29
3.1 Optimized Structures and Cohesive Energies	29
3.2 Compare and Analysis	35
References	43
4. Electronic Structures of Alkaline Earth Atomic Chain ..	45
4.1 Charge-Density Analysis	45
4.2 Energy Bands Structure.....	48
4.3 DOS Analysis	54
References	62

5. Conclusions.....	63
Acknowledgements	65

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

一维原子链体系是验证三维系统各现成理论的试验平台，是理解真实纳米线的原子结构、力学和电学性质的重要基础。对一维金属原子链的研究也有助于理解从纳米线拉伸至原子链的详细过程。近年来，对低维原子链的结构和特性的研究成为材料物理的一个热点，这主要得益于两个小组几乎同时在实验室里得到了金的单原子链。在悬挂于两个金电极之间的稳定的金单原子链的获得后，对低维材料的研究越来越受到重视，从实验和理论上都进行了非常广泛的研究。不仅对各种元素的单原子链，对金属合金的原子链的研究也有许多的报道。已有的研究表明，大多数金属原子链的之字形结构最为稳定，原子链的结构稳定性与其价电子组态密切相关，因而不同类金属原子链的成键特性有较大的差异。

已有的研究大都是对个别不同主族元素的研究，没有系统地研究一整个主族元素的一维结构的稳定性和电子结构性质。所以，我们应用第一性原理方法，采用VASP软件包系统地研究了碱土金属元素（Be, Mg, Ca, Sr, Ba）的单原子链的电子结构，原子结构以及稳定性。我们计算了各碱土金属原子在各种一维结构时的结合能，从而得出各结构的最稳定结构，对比了各种碱土金属元素的共性和不同之处；分析对比了各稳定结构下的电荷密度，能带结构和电子态密度等。我们得到的结果表明，所有碱土金属元素都能形成稳定的直线型，之字型链和梯子型结构，并且其中之字型结构

的稳定性最好，且只有一个稳定的之字型结构，键角都在 60° 附近。直线型原子链的结合能最小（稳定性最差），梯子型结构位于之字形和直线形原子链两者之间。我们还发现，Be, Mg, Ca, Sr 具有非金属性的直线型结构，Sr 和 Ba 具有非金属性的之字型结构，即它的能带中出现了带隙。此外，结果还显示，Be, Mg, Ca 的成键特点与 Al原子链相似，而Sr, Ba 则和 Au, Zr原子链的成键特点类似。

本文的创新之处主要是系统地研究了同一主族所有元素的一维单原子链的共同特点，分析了不同元素之间在一维结构中表现出来的物理特性的差异。对理论计算电子结构等进行系统的分析，并与Au、Al和Zr等的结果进行对比，提高了我们对单原子链的原子结构，电子结构和相关的物理性质的认识。

关键字： 碱土金属；原子链；结构稳定性；电子结构；从头计算。

Abstract

The one-dimensional atomic chains are the testing ground for well-established theories of three-dimensional systems, and also of fundamental importance for understanding the atomic structures, mechanical and electronic characters of nanowires. The study of one-dimensional atomic chain systems can also contribute to the apprehending of the process of nanowires stretched to atomic chains. Recently, the studies of the structures and electronic properties of low-dimensional atomic chains have become one of the hotspots in the condensed matter physics. This is due to the great achievements of the fabrication of stable gold monatomic chains suspended between two gold electrodes in laboratories by two research groups. Since then there have been tremendous interests in low-dimensional nanoscale systems from both the experimental and theoretical physics. There are many reported studies including various single atomic chains as well as alloyed metallic atomic chains. These studies reveal that most metallic atomic chains have the most stable geometry – the zigzag one, the structural stability of the atomic chains are strongly affected by the outmost valence electrons. Therefore, the bonding characters can be very much different in different atomic chains.

All the presently reported studies are about properties of atomic chains with individual elements, none about a systematic study of the structural stabilities and electronic characters with one whole main group elements. We therefore presents in this thesis a systematic first-principle analysis of the atomic and electronic structures and stability of the all alkaline earth (Be, Mg,

Ca, Sr, Ba) atomic chains by using the VASP program. We have calculated the cohesive energies of one-dimensional structures of each alkaline earth metal, and found their most stable structures and compare the commonness and differences among these systems. We then analyze and compare the charge densities, the band structures and the electronic density of states of these stable structures. Our results show that all the alkaline earth can form stable zigzag, ladder and linear chain structures. The zigzag structure of all alkaline earth atoms has one and the only one most stable geometry with a bonding angle closing to 60° . The linear structures are those with lowest cohesive energies and the ladder structures are between linear and zigzag ones. We also found that Be, Mg, Ca and Sr had semiconducting linear structures and Sr, Ba had semiconducting zigzag structures, i.e., the energy gaps shown up in their bands structures. Our calculations also show that, about the bonding characters, the Be, Mg, Ca chains are similar to that of the Al atomic chain, the Sr and Ba chains are close to those of Au, Zr atomic chains.

The innovation of this paper is that we have performed systematically studies on atomic chains of all elements with the same main group and analyze the differences of physical properties between these atomic chains. We also analyze and compare the results with Au, Al and Zr systems. This study can improve our understandings on the atomic structures, electronic properties and other physical characters of atomic chains.

Key words:

Alkaline earth atomic chains; atomic structures; structural stability, electronic structures; *ab initio* calculations

第一章 绪论

一维原子链与二维，三维材料相比结构相对简单，但是表现出来的物理性质却是非常特别的。一维原子链也是验证三维系统各现成理论的试验平台。同时它也是理解真实纳米线，纳米管，超晶格等纳米材料的原子结构，力学和电学性质的重要基础。纳米材料是现代材料科学的重要组成部分，在结构，电学，光电和化学性质方面都有很诱人的特征，被誉为“21世纪最有前途的材料”。对于原子链的研究能够更好地帮助我们理解纳米材料具有的一些特性^[1-4]：表面效应，体积效应，量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等等。同时也有助于我们对纳米材料在光学，电学，热学和力学^[5-9]方面表现出来的性质的更进一步的认识。一维原子链不仅在理论上是材料科学和纳米技术所感兴趣的，在纳米电子元器件等方面也有非常重要的应用价值。由于一维原子链中电子的运动在两个方向上受到限制，而在链长的方向上受到的束缚很小，故它只在一个方向上提供了有效的电子传输通道，所以一维原子链的电导表现出非常特别的性质，这也对研究更加集成的电路或者对于研制出由单原子或单分子构成的在室温能使用的各种器件有着非常重要的价值。除此外，对一维金属原子链的研究也有助于理解从纳米线拉伸至原子链的详细过程。

对于一维原子链的结构和特性的研究已成为材料物理的一个热点。这主要得益于最近有两个实验小组几乎同时在实验室里得到了稳定的金单原子链，就是悬挂在两个金电极之间的稳定原子链^[10-11]，这也被认为是纳米技术的一个里程碑。从此之后，人们把更多的眼光投向了金以及各种金属单原子链。金通常是体结构的材料，人们对其性质和特点也有很广泛的认

识了，但是在低维结构下表现出来的现象有很多奇妙的地方。实验室里也已经对金单原子链进行了电导率的测量。金单原子链在实验室稳定的获得引起人们对金属单原子链结构的更进一步的研究，也确实存在很多需要进一步解决的问题，比如可以通过拉伸金纳米线得到稳定的金单原子链，但是却无法通过同样的方法得到同族的银或铜的原子链，以及后来对金单原子链结构的讨论也有一些不同的推断，例如：开始认为是直线线形结构，后来 Portal^[12,13]等人通过对金的第一性原理的计算，从理论上表明介于金电极之间的有限长金单原子链和无限长的金原子链一样应该为之字形结构。Häkkinen 等^[14]对有限长 Au 链的研究发现二聚化结构也是稳定的。对其它金属原子链的研究则包括：Portal 等^[14]用密度泛函理论较详细计算了 Au、Cu、Ca、和 K 的原子链，都发现键角约 60° 的之字型结构（等边三角形）是所有一维链式结构中最稳定的，而对于 Au 有一个更大键角的之字型稳定结构 ($\alpha=131^\circ$)。同时也发现，在之字型结构中，金属 Au, Cu, 和 K 的最近邻原子距离要大于线性链的，而 Ca 的情况正好相反。Sen 等^[15]对 Al 原子链的研究发现有类似的结构，之字型结构中除最稳定的等边之字型结构外，还存在键角为 139° 的较为稳定的之字型结构，另外 Al 还有一种稳定的介于之字形与简单线性结构之间的梯子型（两条简单线性原子线并列）结构，且 Al 原子链和 Au 原子链的成键特性有较大不同。最近，基于密度泛函理论的从头计算和分子动力学模拟来研究金属原子链性质的文献较多，例如：Sim 等^[16]用第一原理方法计算了 5 个 Na 原子的有限长原子链，发现原子链的电导与原子的个数有关；Bahn 等^[17]用分子动力学和第一原理方法计算了 Ni、Pd、Pt、Cu、Ag 和 Au 的原子链；Geng^[18]等用密度泛函理论计算了 Au、Zn、Mg 原子链以及它们形成的合金原子链；Ribeiro 等^[19]用从头赝势法计算了 Au、Al、Ag、Pd、Rh 和 Ru 的原子链的结构稳定性；王贵春^[20]等使用 WINE97 计算软件包，研究了 Cu 的原子链的结构和电子

性质; Lin 等^[21] 应用 VASP 程序包对价电子态比较复杂的 Zr 原子链进行了计算。这些研究表明, 大多数金属原子链的之字形结构最为稳定(相对于其他一维平面线性链结构而言), 原子链的结构稳定性与其价电子组态有关, 因而不同类金属原子链的成键特性都有较大的差异。在合金方面也有报道, AuZn 和 AuMg^[18]能形成稳定的之字型结构, 且只具有一个稳定的之字型结构。但是到目前为止, 还没有对同一个主族做一个系列性的计算和对比的报道。所以在这里我们对碱土金属—这一个主族进行一个整系列的一维原子链作系统的计算和分析。

密度泛函理论已经非常成功地运用于预测各类材料的各种物理性质, 也包括原子链和其他元素的原子链的各类性质。在本论文中, 我们应用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算了一整个主族——碱土金属(Be, Mg, Ca, Sr, Ba)的一维结构原子链, 包括它们的直线型, 之字型链, 梯子型链, 分析他们的能带, 态密度和成键特点等。碱土金属元素最外层都只有两个s-价电子, 它们的一维原子链有一定的共性和规律。我们的研究发现, 所有的一维结构中, 之字型结构是最稳定的, 有且只有一个稳定的之字型结构, 都接近等边三角形。直线型结构的结合能是最小的, 梯子型结构位于两者之间。还发现, 从直线型结构到之字型结构结合能的增长随着原子序数的增大而增加(除了Ba)。此外, 所有碱土金属元素的最稳定的之字型结构的键长都比直线型的键长短(除了Ba)。由于John-Teller效应, 碱土金属原子链的之字型结构和梯子型结构最稳定的结构都不是正三角形和正方形结构, 而是有所畸变的三角形和长方形。同时, 不同的元素的原子链又具有其自身的特点: Be, Mg, Ca一维原子链的几何和电子结构方面表现相近; Sr 和 Ba都具有满d-轨道电子, 两者有类似的特点。我们还进行了纵向的比较, 对比了Au, Cu, Al 等元素的原子链, 从而更加深入地理解其物理机制。

总之，我们希望通过对整个主族元素的一维原子链的计算和分析，帮助理解有限和无限的一维原子链的原子结构和电子性质，并为实验研究提供一些有价值的信息。

厦门大学博硕士论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库