

# 纳米结构体系的物理性质: 重正化群研究\*

颜晓红<sup>1)</sup> 段祝平<sup>2)</sup> 张立德<sup>3)</sup> 丁建文<sup>1)</sup>

**【摘要】** 发展重正化群格林函数方法, 计算了纳米结构体系的粒度分布、界面结构等对其声子态密度的影响。结果表明, 粒度分布对纳米结构体系声子性质有重要影响, 但不造成频移, 造成纳米结构体系频移的因素是因尺寸变小时的结构畸变。

**主题词** 纳米结构; 重正化群方法; 声子性质

**分类号** O481.1; O561.3

50年代, 诺贝尔物理学奖获得者 R. Feynman 曾预言: “如果有一天可以按人的意志安排一个个原子, 那将会产生怎样的奇迹” 90年代初, 这一预言成为了现实: 美国科学家的原子力显微镜下成功地将几十个原子摆出了“BM”字样; 几年后, 中国科学家也成功地用原子摆下了“中国”二字。这大大促进了“纳米材料学”的形成和发展。今天, 包括纳米材料、介观体系、团簇和介孔复合体的纳米结构材料已成为研究最广泛、最具应用前景的新的结构有序相<sup>[1]</sup>

科学的发展使人们具备构造原子结构的能力, 人们采用先进的制备技术已成功制备出性能丰富而奇特的新型材料, 如半导体纳米材料的反常非线性光学现象<sup>[2]</sup>、纳米材料普遍存在的红外吸收谱“兰移”现象<sup>[3]</sup>、量子点等的反常量子效应<sup>[4]</sup>等。然而, 需要解决的关键问题是, 什么样的原子结构对应什么物理性质, 怎样的原子排布才有意义。这是固体理论物理学工作者们应普遍关注的。近十多年来, 人们拓展传统研究晶体特性的方法如有效质量法、微扰法、WPO方法等, 或发展新的数值计算方法等, 克服了纳米尺寸和复杂界面结构带来的困难, 取得了重要进展。一些常用方法如分子动力学方法<sup>[5]</sup>、Monte-Carlo方法<sup>[6]</sup>和有效质量方法<sup>[7]</sup>等纯数值计算方法得到广泛应用。然而, 纯数值计算虽能帮助认识某些小体问题, 但由于计算机本身的限制, 计算只计及Cluster问题, 对真实尺寸体系却无能为力。最近, 我们借鉴应用实空间重正化群方法研究准晶物性的成功经验<sup>[8-14]</sup>, 将实空间重正化群方法推广应用研究纳米结构体系, 获得了成功<sup>[15]</sup>。

## 1 重正化群方法

70年代初, Wilson等<sup>[16]</sup>在标度理论基础上, 建立重正化群[Renormalisation group (RG)]理论讨论临界现象, 获得成功。1980年开始, 基于重正化群(RG)思想的研究方法开始提出并应用于研究不完备的结构体系的电声子性质。Aoki<sup>[17]</sup>利用重正化群方法研究了正方晶格的Anderson局域问题, Koiller<sup>[18]</sup>和Goncalves de Silva等<sup>[19]</sup>采用RG方法计算了无序原子链的电子态密度, 而后我校凝聚态物理研究组系统地发展重正化群方法研究一、二维准晶的电声子性质, 显示出重正化群方法在研究非周期、不完备体系物理性质中独有的推导简便、计算量小

\* 湖南省自然科学基金资助项目(96WLX001010)

作者单位: 1) 湘潭大学物理系, 湘潭, 411105; 2) 中国科学院力学研究所, 北京, 100080; 3) 中国科学院固体物理研究所, 合肥, 230031 (第一作者, 男, 1964年生, 教授)

收稿日期: 1998-05-21

等优势, 已引起人们的极大兴趣 最近, 我们进一步发展新的重正化群方法研究纳米结构体系的声子谱<sup>[18]</sup>和电子能谱<sup>[19]</sup>等物理性质, 所得结果较好地说明了实验现象

如图 1 所示, 考虑一个由  $L$  个尺寸在纳米数量级的拼块组成的有限长纳米结构链, 由同种原子组成 假定第  $i$  个拼块中包含原子数为  $K_i$ , 则  $K_i$  按照某一几率  $P_i$  选择一确定值  $P_i$  将以某种确定分布函数满足一定分布律 (如: 均匀分布律、泊松分布律、正态分布律等), 其分布律由最可几数  $K_m$  和半高宽  $\Delta_K$  二参量给定 图 1 给出了参量  $K_m/\Delta_K$  分别为  $30/1$  和  $30/5$  的有限个 ( $L = 300$  个) 随机数的分布图, 可以看出, 所得结果基本符合正态分布 在我们的模型中,  $K_i = N_i$ , 即随机数  $N_i$  表示第  $i$  个拼块中的原子个数,  $L$

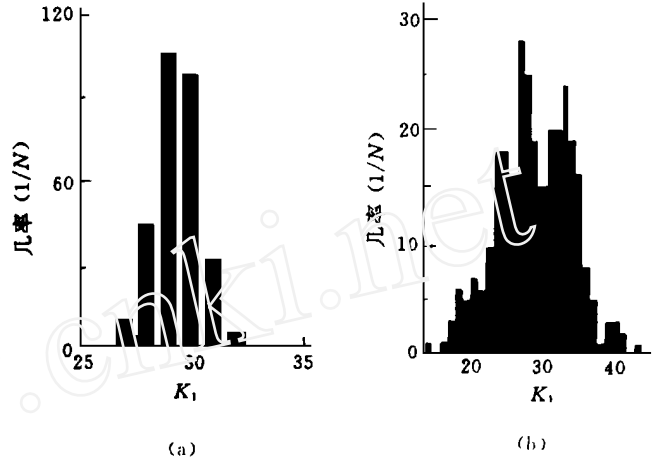
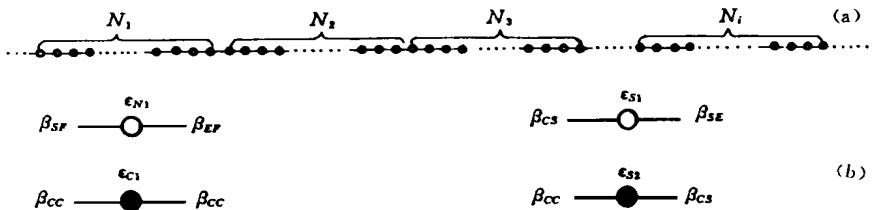


图 1 纳米结构体系颗粒原子数的 Poisson 分布示意图  
其中  $K_m/\Delta_K$ , (a)  $30/1$ ; (b)  $30/5$

表示一似无限长纳米结构链

根据纳米结构体系中纳米尺寸颗粒的结构特征<sup>[1]</sup>, 纳米颗粒中的原子分为晶格原子和界面原子, 紧邻界面的原子为最外层界面原子, 次紧邻界面的原子为次外层界面原子 (如图 2(a) 所示, 在颗粒内的其它原子为晶格原子. 因此, 第  $i$  颗原子数为  $K_i$  的纳米颗粒共由 4 个界面原子和  $K_i - 4$  个晶格原子组成 由此可确定该纳米结构体系的原子总数为  $N = \lim_{L \rightarrow \infty} \left[ \sum_{i=1}^L K_i \right]$ , 而界面原子数与晶格原子数之比 (比表面) 为  $\tau = \lim_{L \rightarrow \infty} \left[ \frac{4L}{\sum_{i=1}^L (K_i) - 4L} \right]$ . 在纳米结构体系中, 由于小颗粒的界面活性和因尺寸过小造成的晶格畸变, 最外层界面原子间、最外层界面原子和次外层界面原子间、次外层界面原子间、次外层界面原子和晶格原子间以及晶格原子间的相互作用 (键参量) 是不相同的, 我们分别用  $\beta_{CC}$ 、 $\beta_{CS}$ 、 $\beta_{SF}$ 、 $\beta_{FF}$  表示



(a) 纳米结构链 (b) 四种不同局部构型的格点

图 2 纳米结构链模型及其格点分类示意图

按照固体物理学理论, 晶格振动的振动方程为:

$$\left( \frac{K_{i,i+1} + K_{i,i-1}}{M} - \omega^2 \right) U_i + \frac{K_{i,i+1}}{\sqrt{M M_{i+1}}} U_{i+1} + \frac{K_{i,i-1}}{\sqrt{M M_{i-1}}} U_{i-1} = 0 \quad (1)$$

其中  $U_i$  为格点  $i$  处的振动位移, 格点质量  $M_i$  取相同值  $M$ , 对应体系由同种原子构成的事实而最近邻原子  $i$  和  $i+1$  间的弹性常数  $K_{i,i+1}$  则由格点的种类不同分别取  $\beta_{CC}$ 、 $\beta_{CS}$ 、 $\beta_{SF}$  和  $\beta_{FF}$  四值之一. 采用类似文献[20]中的处理方式, 可将方程(1)化成哈密顿量形式, 其中格点能取如下四种值  $\epsilon$  之一:  $\epsilon_1$  对应二  $\beta_{CC}$  间的晶格格点(原子);  $\epsilon_2$  对应  $\beta_{CC}$  和  $\beta_{CS}$  间的晶格格点;  $\epsilon_3$  对应  $\beta_{CS}$  和  $\beta_{SF}$  间的次近邻界面格点;  $\epsilon_4$  对应  $\beta_{SF}$  和  $\beta_{FF}$  间的最近邻界面格点[如图 2(b) 所示]. 根据格林函数理论, 定义格林函数  $G(Z) = 1/(ZI - H)$  可将哈密顿方程与体系的电声子态性质联系起来. 通过计算体系中各点的局部格林函数甚至体系的整体格林函数, 可相继求得体系的许多物理性质. 然而, 纳米结构体系中体系的粒度分布是无序的, 这种结构的非周期性给重正化群方法的应用带来了一定的不便, 但晶格原子的有序性使我们仍然可以应用重正化群方法来处理格林函数矩阵元方程. 在一定近似下, 引进重正化群变换, 可以将初始纳米结构链重正化为只含格点能  $\epsilon$  为  $\epsilon_1$ 、 $\epsilon_2$ 、 $\epsilon_3$  和  $\epsilon_4$  四者之一的某类格点的无序链(“无序”是指, 原来同类的格点在重正化链中具有互不相同的格点参量). 当颗粒数  $L$  有限进, 对  $L$  个颗粒组成的周期链, 在进行第一步重正化群变换后, 重正化链为含  $L$  个格点的有限元胞周期性排列而成的长周期链. 进一步地, 可对重正化链进行二次重正化, 抽杀掉每一元胞的  $L$  个格点中的  $L-1$  个格点, 从而将体系重正化为简周期重正化链, 由此求得在重正化过程中始终被保留的格点的局部格林函数  $G_{ii}^*(E + i0^+)$ . 对不同的格点, 有不同的重正化群变换关系, 但却有相似的重正化群过程. 采用重正化群过程, 可以求出纳米结构链在任意格点处的局部格林函数和体系的平均态密度

$$(\text{ADOS}): \quad \rho(E) = \lim_L \left\{ \lim_{0^+} \lim_0 \left[ \prod_{i=1}^N G_{ii}^*(E + i0^+) \right] / N \pi \right\}, \quad (2)$$

其中“ $\text{Im}$ ”表示复数的虚部, “ $N$ ”为计算体系的原子总数

## 2 数值计算与讨论

作为特例, 图 3 至图 5 示出了粒度按某种规律分布的纳米结构体系声子平均态密度 (ADOS). 由于实验上得到的纳米结构固体多是纳米尺寸的粉体经冷压而成, 不同颗粒间的结合键相对颗粒内部的原子结合而言应是较弱的. 因此, 在我们的计算中, 假定  $\beta_{CC} > \beta_{SF} > \beta_{FF}$ . 为便于比较, 我们取原子质量  $M$  为与硅原子摩尔质量数值相同, 即  $M = 28$  (质量单位). 由于计算机容量的限制, 我们取颗粒数为  $L = 300$  (实际上已足够大), 而取无穷小量为  $0^+ = 0.001$ .

图 3(a)~(d) 给出了粒度按泊松分布 (Poisson distribution) 规律随机产生纳米结构体系的声子 ADOS, 其中原子的弹性参量选择为  $\{\beta_{CC}, \beta_{CS}, \beta_{SF}, \beta_{FF}\} = \{40, 40, 35, 15\}$ , 而分布参量  $K_m/\Delta_K$  则分别为  $20/1$ ,  $30/1$ ,  $30/5$  和  $80/5$ . 结果显示, 在  $\omega^2 > 4$  的高频段, 各谱系存在孤立奇异峰(锐峰), 峰间能隙较宽. 比较图 3(a) 和 3(b), 不难得到, 纳米结构体系中颗粒平均原子数  $K_m$  的减少, 使高频段部分尖锐峰消失了, 孤立奇异峰数减少了, 相应地峰间能隙更加宽化. 实验结果表明, 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  块体在  $400 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  波数范围的吸收谱的精细结构随着粒度的减少而逐渐消失, 而吸收带有明显的宽化. 然而, 未发现高频孤立奇异峰随颗粒平均原子数的减少向高频移动的频移现象. 类似的结论由图 3(c) 和 3(d) 的对照中同样可以得到. 另一方面, 比较 3(b) 和 3(c) 可知, 当纳米结构体系中原子数分布的半高宽  $\Delta_K$  增大时, 亦即不同原子数的纳米颗粒在链上的分布更加无序时, 无论孤立奇异峰的数目还是孤立奇异峰的位置均不发生变化, 仅仅是 ADOS 的幅值结构有所变化而已.

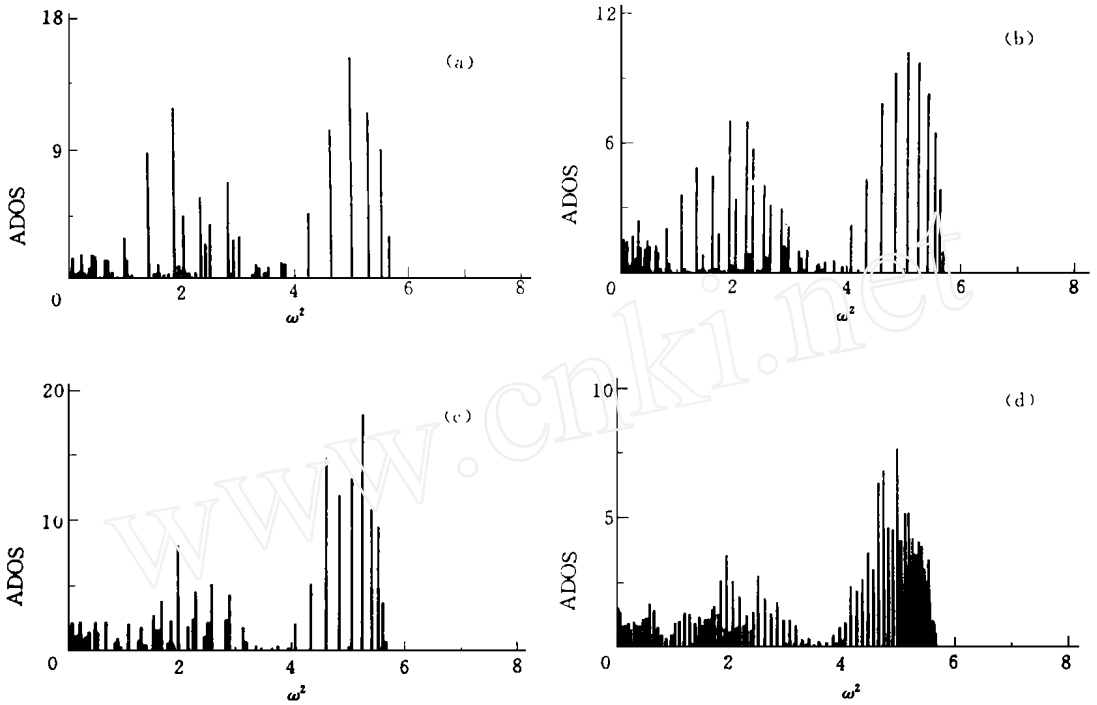


图 3 弹性常量为 $\{\beta_{cc}, \beta_{cs}, \beta_{sf}, \beta_{ff}\} = \{40, 40, 35, 15\}$ 的纳米结构链的声子平均态密度(ADOS), 其中原子数分布率参数 $K_m/\Delta K$ 为(a) 20/1; (b) 30/1; (c) 30/5; (d) 80/5

图 4(a)和图 4(b)分别为另二种原子数分布规律的纳米结构体系的声子态密度(ADOS), 其中图 4(a)是关于 $K_i$ 取 $K_1 = 20$ 和 $K_2 = 21$ 并等几率地平均分布在一维体系中的, 图 4(b)是关于 $K_i$ 取 $K = 20$ 的元胞并作周期性排列的纳米尺寸周期链的, 其弹性参量的选取与图 3 中

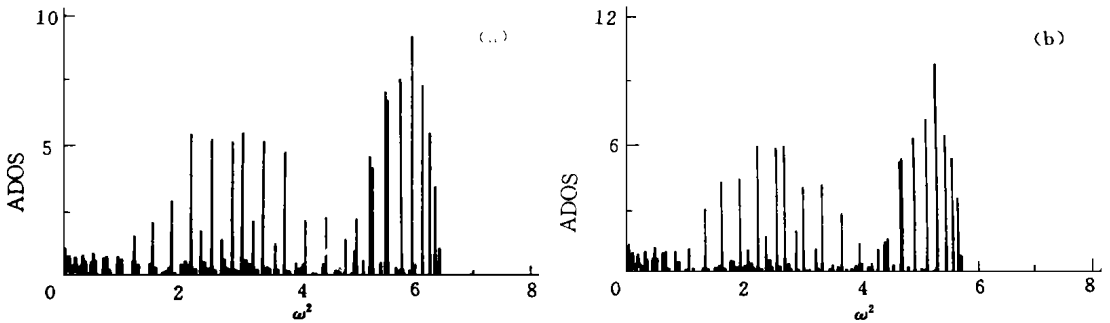


图 4 具有不同颗粒原子数分布的纳米结构链的声子平均态密度, (弹性常数选取与图 3 相同).

- (a) 原子数 $K_i$ 取 $K_1 = 20$ 和 $K_2 = 21$ 的颗粒等几率地随机分布在无序序列上;
- (b) 原子数 $K_i$ 取相同值 $K_1 = 20$ 分布在周期性序列上

弹性参量 $\{\beta_{cc}, \beta_{cs}, \beta_{sf}, \beta_{ff}\}$ 的选择相同

将图 4(a)、4(b)与图 3(a)相比较, 可以看出, 若存在二纳米结构链, 其中的纳米尺寸颗粒的粒度分布规律不同, 则它们的声子态密度(ADOS)的幅值结构也有很大差异. 随着颗粒无序度的增大, 低频段的平滑区缩短, 对应声子态的延展性降低. 但如果体系的颗粒平均原子数 $K_m$ 不变, 谱中高频段的孤立奇异峰未见频移现象出现. 这说明, 尽管纳米结构体系声子态密度的

幅值结构与纳米颗粒的粒径分布规律紧密相关,但其振动谱的高频孤立峰的频移却与纳米尺寸颗粒的分布参量  $K_m/\Delta_k$  无关。众所周知,当纳米结构材料的平均粒径减少时,纳米材料,特别是纳米半导体材料的吸收谱常常往高频方向移动,亦即“兰移(blue shift)”<sup>[7]</sup>。理论讨论结果如何与实验得到的纳米结构材料吸收谱的峰位兰移定性地符合呢?值得指出的是,对三维纳米晶格固体  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  而言,当体系的颗粒尺寸在一定条件下降到纳米尺寸时,体系的结构回发生晶格畸变,纳米颗粒的平均晶格常数减少了<sup>[15]</sup>。

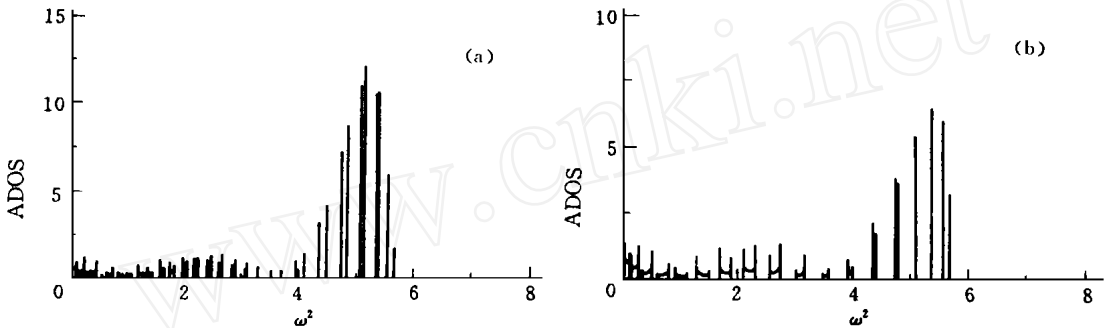


图5 分布参量为  $K_m/\Delta_k = 20/1$  的纳米结构链的声子平均态密度(ADOS)图

弹性常数  $\{\beta_{CC}, \beta_{CS}, \beta_{SF}, \beta_{FF}\}$  分别为 (a)  $\{40, 40, 37, 22\}$ ; (b)  $\{45, 45, 42, 27\}$

在图 5(a) 和图 5(b) 中,我们计算了粒度分布参量为  $K_m/\Delta_k = 30/1$  的纳米结构链的声子态密度,其中弹性常数  $\{\beta_{CC}, \beta_{CS}, \beta_{SF}, \beta_{FF}\}$  分别选取为  $\{40, 40, 37, 22\}$  和  $\{45, 45, 42, 27\}$ 。可以看出,随着纳米颗粒中原子间弹性常数的增加,高频段明锐吸收峰朝高频方向有明显的峰位移动,亦即“兰移”。其峰的数目不变,但峰间的能隙变宽了。对照图 5(a) 与图 5(b) 可以发现,即使晶格原子间弹性常数保持不变,仅仅因界面原子结构畸变引起界面格点参量变化,频移现象仍然比较明显,但晶格原子与界面原子同时畸变时,频移加剧了。

### 3 结 论

我们构造了一类新的一维纳米结构体系,其颗粒尺寸是按一定分布规律随机分布在一维序列上的,随机分布特征由最可几数  $K_m$  和半高宽  $\Delta_k$  二分布参量确定。新的纳米结构体系不具有周期性,它与真实纳米结构材料进一步接近。不同颗粒中的原子数是根据随机分布函数,采用 Monte Carlo 方法随机地给出的。对这样的体系加以计算和分析,可以讨论不同粒径分布规律对纳米结构体系物理性质的影响,从而进一步认清纳米结构材料奇特物理性质产生的原因。应用格林函数重整化群方法,可以计算体系的电声子谱性质。作为特例,本文计算了某些参量下的纳米结构体系的声子态密度,得出如下结论:

1) 在低频区,声子谱表现出延展的能级结构。其延展特征与颗粒的原子数分布参数  $K_m/\Delta_k$  和原子的弹性系数  $\{\beta_{CC}, \beta_{CS}, \beta_{SF}, \beta_{FF}\}$  紧密关联。随着颗粒原子数分布的无序度的增加,低频区声子谱的延展性减弱,延展子带缩短,带数增多,带间隙有一定程度的变窄。

2) 在高频段,声子态密度为明锐的孤立奇异峰结构。当体系的晶格参量  $\{\beta_{CC}, \beta_{CS}, \beta_{SF}, \beta_{FF}\}$  保持一定时,颗粒平均原子数  $K_m$  的增加将使体系的振动能级发生分裂,能隙变窄,出现更多的孤立奇异峰,但不造成带边的移动。而颗粒原子数分布无序度的增大却仅仅使孤立奇异峰幅值的振动重新分布,并不改变体系的能级结构特征,也不造成能级带边的频移。

3) 纳米结构体系电声子性质紧密依赖于其晶格参量 $\{\beta_{CC}, \beta_{CS}, \beta_{SF}, \beta_{FF}\}$ . 即使原子数分布参量 $K_m/\Delta_k$ 保持不变, 纳米结构体系声子谱的低频和高频的能级结构都随着其原子弹性常数 $\{\beta_{CC}, \beta_{CS}, \beta_{SF}, \beta_{FF}\}$ 的变化明显改变.  $\{\beta_{CC}, \beta_{CS}, \beta_{SF}, \beta_{FF}\}$ 的增加使能隙明显变宽, 能级带边向着高频方向有较大的移动, 即所谓“兰移”.

### 参 考 文 献

- 1 张立德, 牟季美 纳米材料学 辽宁: 辽宁科学技术出版社, 1994 99
- 2 吴晓春, 陈文驹 半导体纳米材料非线性光学性质的研究进展 物理, 1996, 25(4): 212
- 3 Kanemitsu Y. Quantum size effects and enhancement of the oscillator strength of excitons in chains of silicon atoms Phys Rev B, 1992, 46: 3 916
- 4 Zom an B, Ram akrishna M V, Friesner R A. Quantum confinement effects in CdSe Quantum dots, J Phys Chem, 1995, 99: 7 649
- 5 赵宇军, 姜明, 曹培林 从头计算分子动力学, 物理学进展, 1998, 18(1): 47
- 6 叶笑蓉 蒙特卡罗方法及其在 Ising 模型计算中的应用 [学士学位论文] 湘潭: 湘潭大学物理系, 1998
- 7 Chen la D S. Optics of nanostructures Phys Today, 1993, 46(6): 22
- 8 Zhong J X (钟建新), Yan J R (颜家壬), You J Q (游建强) et al Local electronic properties of two - dimensional quasiperiodic system s Phys Rev B, 1991, 43: 13 778
- 9 You J Q, Yan J R. Zhong J X et al Local electronic properties of two - dimensional Penrose tilings Phys Rev B, 1992, 45: 7 690
- 10 Yan X H. Zhong J X, Yan J R. Renormalization group of generalized Fibonacci lattices Phys Rev B, 1992, 46: 6 071
- 11 Yan X H, You J Q, Yan J R et al An exact systematized renormalization group approach for periodic and aperiodic system s J Phys A, 1993, 26: L347
- 12 Yan X H, Yan J R, You J Q et al An exact renormalization group approach for local phonon properties of single - atom and double - atom generalised Fibonacci system s Phys B, 1993, 91: 467
- 13 Yan X H, You J Q, Yan J R et al Global energy spectra of bands and density of states in a class of two - tile system s Z Phys B, 1994, 94: 439
- 14 Yan X H, Yan J R, Mei Y P. Band structures of aperiodic system s Mater Sci Forum, 1994, 150/151: 427
- 15 颜晓红 纳米结构体系的结构特征及其物理性质的重正化群研究 [博士论文] 合肥: 中国科学院固体物理研究所, 1997
- 16 北京大学物理系编 量子统计物理学 北京: 北京大学出版社, 1987. 380
- 17 郑兆勃 非晶固态材料引论 北京: 科学出版社, 1987. 67
- 18 Yan X H, Zhang L ide (张立德), Duan Zhuping (段祝平) et al Phonon properties of one - dimensional nanocrystalline solids Phys Rev B, 1996, 53: 4 752
- 19 Yan Xiaohong Renormalization group approach on nanostructured system s Chin Phys Lett, 1997, 14: 291

## PHYSICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED SYSTEMS RENORMALISATION GROUP APPROACH

Yan Xiaohong

(Department of Physics, Xiangtan University, Xiangtan, 411105, China)

**[Abstract]** By developing renormalisation group green function approach, we calculate phonon properties of nanostructured system s. It is found that the nano - grain distribution of the system modulates the phonon density of states except for its "frequency - shift". The "blue shift" phenomena of nanostructured system s are due to the lattice - distortions caused by the decreases of nano sized grains.

**Subject words** nanostructured system s, renormalisation group approach, phonon properties