

Study on the Silicon Clusters Si_n ($10 \leq n \leq 20$) by Density Functional Method

Mei Xue*, Xin Zhao, Xiuzhen Li, Jin Liu

Taishan Medical University, Tai'an Shandong
Email: mxue126@163.com

Received: Aug. 28th, 2018; accepted: Sep. 10th, 2018; published: Sep. 17th, 2018

Abstract

A systematic theoretical study on the stable geometry, electronic structure and bonding properties of Si_n ($10 \leq n \leq 20$) clusters was carried out by density functional theory. The results show that when $n < 16$, the long-length structure in the cluster structure is dominant, and the atoms tend to lie on the surface rather than the inside; when $n \geq 17$, a spherical structure with a core atom appears. The binding energy value increases as the cluster size increases, and the HOMO-LUMO gap decreases as the cluster size increases.

Keywords

Silicon Cluster, Density Functional, Geometry

硅团簇 Si_n ($10 \leq n \leq 20$)的密度泛函理论研究

薛美*, 赵昕, 李秀珍, 刘锦

泰山医学院, 山东 泰安
Email: mxue126@163.com

收稿日期: 2018年8月28日; 录用日期: 2018年9月10日; 发布日期: 2018年9月17日

摘要

用密度泛函理论对 Si_n ($10 \leq n \leq 20$)团簇的稳定几何构型、电子结构和成键特性进行了系统的理论研究。结果表明当 $n < 16$ 时, 团簇结构中的扁长结构在占主导地位, 原子倾向于躺在表面而不是内部; 当 $n \geq 17$ 时, 出现了具有核心原子的类似球形结构。结合能值随着团簇大小的增大而增加, HOMO-LUMO间隙随着团簇尺寸的增加而减小。

*通讯作者。

关键词

硅团簇, 密度泛函, 几何结构

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

团簇通常被视为原子演变为宏观物质的过渡状态, 团簇的物理和化学性质取决于它的尺寸[1]。硅半导体团簇在纳米电子学中具有重要的科学意义和应用价值[2] [3] [4] [5] [6], 因此, 在过去的十几年中, 人们对硅团簇在实验和理论上都做了深入的研究[7] [8] [9] [10]。到目前为止, 对较小尺寸的硅团簇 Si_n ($2 \leq n \leq 7$) 的研究已经比较完善[11]。但是, 对较大尺寸的硅团簇 Si_n ($n \geq 10$) 的研究仍然很有限。研究硅团簇 Si_n ($10 \leq n \leq 20$) 的结构和性质, 对分析大中型硅团簇的结构规律, 和设计新的纳米材料具有重要的理论指导意义。但随着团簇的尺寸增加, 结构异构体的数量呈指数增加, 这使得找到具有全局能量最小值的结构成为一项困难的任务。本文通过计算得到了 Si_n 团簇 ($10 \leq n \leq 20$) 的最低能量结构, 找到了许多文献中未曾报道的结构。同时发现原子被组织成两个壳, 当 $n < 16$ 时, 扁长结构占主导地位, 团簇结构中原子明显倾向于躺在表面而不是内部; 然而, 当 $n \geq 17$ 时, 出现了具有核心原子的类似球形结构。硅团簇的结构与块体硅有很大的不同, 硅团簇的键长大于块体硅中的键长, 结合能值随着团簇大小的增大而增加。

2. 方法

使用高斯量子化学计算软件 Gaussian09 (Revision B.01) 完成, 程序中通过自洽迭代法求解 Kohn-Sham 方程。先采用 B3LYP/6-31G(d) 方法和基组对所有可能构型进行计算, 通过振动频率计算对每一个局域最小进行检验, 直到找到局域能量最小的构型。然后对能量较低的结构进行点群调整。最后选用更精确的基组 B3LYP/6-311G(d) [12] 对构型进一步优化和频率计算, 寻找团簇的基态结构, 并计算团簇的原子平均结合能(BE)和能隙(HOMO-LUMO gap)。

3. 结果与讨论

3.1. 硅簇的最低能量结构

所获得的 10 至 20 个原子的硅团簇的最低能量结构见图 1 中, 并在表 1 中进行了描述。我们为每个团簇优化了 10 到 15 个初始结构, 在图 1 中只显示了那些能量最低的异构体。Si-Si 键长从 2.572 Å 至 2.743 Å, 远大于块体硅(2.35 Å)。

结果表明, 原子被分成两个壳, 当所有原子都位于表面时, 外部具有扁长形状, 而内部原子具有包含一个核心原子的球形。正如理论计算所建议的, 稳定硅笼簇的一种可能方法是将客原子定位在团簇的中心。因此, 核心原子的作用是通过减少悬空键的数量来稳定外笼。这类似于通过在半导体表面重建中用悬空键饱和来稳定表面的吸附原子。结构的表面是笼子, 吸附原子是核心原子, 核心原子具有高度的协调性。对于原子数 $n \geq 17$ 的中型硅团簇, 我们通过 ab initio、DFT 计算得到了类似球形的结构, 与预测中的扁长结构不同。当 $n \geq 17$ 时, 团簇开始显示出内嵌原子, 具有非常高的配位数。而且对于 $n \geq 17$

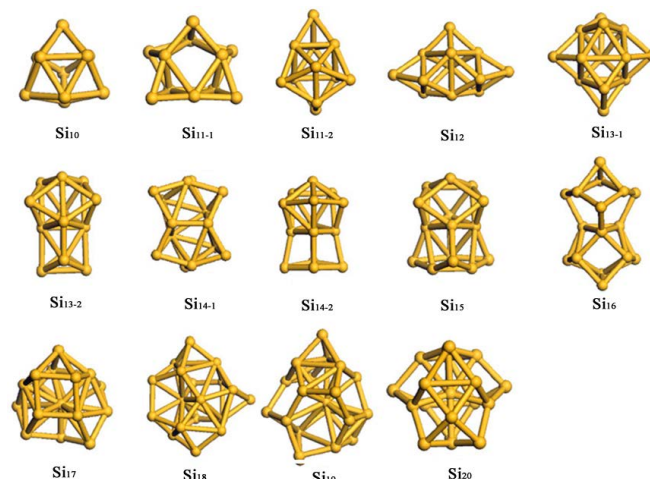


Figure 1. The lowest energy structure of Si_n ($10 \leq n \leq 20$) clusters

图 1. Si_n ($10 \leq n \leq 20$) 团簇的最低能量结构

Table 1. The parameters of the stable structures of Si_n ($10 \leq n \leq 20$) clusters

表 1. Si_n ($10 \leq n \leq 20$) 团簇稳定结构的参数

Cluster	Point group	E_b (eV)	ΔE (eV)	E_f (eV)	a_0 (Å)	N_c
Si_{10}	C_{3v}	4.5339	1.8560	-4.6127	2.654	4.800
Si_{11-1}	C_s	4.5002	1.4559	-4.1923	2.672	4.181
Si_{11-2}	C_s	4.5003	1.1939	-4.1027	2.678	4.545
Si_{12}	C_s	4.5451	1.7984	-3.9603	2.639	4.166
Si_{13-1}	C_s	4.5389	1.2252	-4.4533	2.728	5.307
Si_{13-2}	C_s	4.5302	0.7889	-4.6129	2.713	5.230
Si_{14-1}	C_2	4.6053	1.3604	-4.4018	2.572	4.00
Si_{14-2}	C_2	4.6049	1.4965	-4.3408	2.661	4.857
Si_{15}	C_s	4.6115	1.6182	-4.3371	2.668	4.933
Si_{16}	C_s	4.6075	1.0627	-4.5894	2.616	4.00
Si_{17}	C_1	4.6188	1.0629	-4.3741	2.743	5.294
Si_{18}	C_1	4.6298	0.7332	-4.4102	2.686	4.777
Si_{19}	C_1	4.6786	0.6473	-4.4547	2.640	4.315
Si_{20}	C_s	4.6790	0.9187	-4.3728	2.582	3.800

的中型团簇，我们用 DFT 的计算结果比使用的全局优化技术算法更容易得到最小值，在 $n \geq 17$ 处开始出现内嵌原子与 Gruene 等人的报道非常一致[13]。另外，Feuston 等人利用 SDQ 与分子动力学模拟开发了一种新的计算技术，能量计算表明，基于 SDQ 技术获得的全局最小值只是一个低能量的局部最小值。这是因为 SDQ 方法本质上是一种扫描潜在能量的方法，从中可以找到统计上重要的局部最小值。原则上，给定足够长的分子动力学运行时间，SDQ 方法应该能够找到正确的全局最小值，但这种方法对于大尺寸团簇可能变得无效。在本文中，我们描述了具有 10 至 20 个原子的硅簇获得的新结构的结构性质。尽管人们对 Si_{10} 进行了许多理论研究，但平衡结构尚未得到解决[14]。我们的 DFT-LDA 计算表明，最稳定的结构是 C_{3v} ，与 Jaeger 等人最近获得的结果非常一致[15]。对于 Si_{11} ，Cheshnovsky 等人的 C_{2v} 异构体和 Cangshan 等人的计算结果与图一中显示的 Si_{11-1} ， Si_{11-2} 的 C_s 对称性有不同[16] [17]。 Si_{12} 的最小值比先前被认为是 Si_{12} 基态的 C_s 能量低 0.16 eV。对于 Si_{13} 我们进行了更多的理论研究，因为基于核心的二十面体

结构,有可能找到更高的对称性。结果证明,由于 Jahn-Teller 畸变,高对称性二十面体团簇是不稳定的。如图 1 所示,使用 *ab initio* 分子轨道计算,我们发现了两种 Si_{13} 异构体, Si_{13-2} 与基于 DF-TB 计算的报道的最低能量结构相同,并且与最近报道的 Peppernick 等人的结果一致[18]。对于 Si_{14} , 文献报道了许多低位异构体,普遍的共识是异构体 Si_{14-2} 可能是全局最小值[19] [20] [21]。然而,我们的计算显示具有 C_2 对称性的新结构 Si_{14-1} 比 Si_{14-2} 略微稳定。对于 Si_{15} , 先前的低能量结构计算都包含具有 C_{3v} 对称性的带帽三棱柱配位结构,我们获得了一种新的低能量结构,它具有 C_s 对称性和 1.6181 eV 的大 HOMO-LUMO 间隙。我们预测 Si_{16} 的最低能量结构为图 1 中具有 C_s 对称性的扁长结构。与 Si_{16} 相反,对于 $17 \leq n \leq 19$ 的团簇,表现出共同的趋势,所有结构都具有 C_1 对称性,具有一个核心原子的类球形结构。值得注意的是,与文献数据中报道的扁长形结构相比, Si_{17} , Si_{18} 和 Si_{19} 的更像球形结构,其在稳定性方面具有更大的优势[22]。最后,对于 Si_{20} 簇,最低能量异构体如图 1 所示。另外, $17 \leq n \leq 19$ 的硅团簇的结构特点是:具有核心原子、 C_s 对称性、类似球形,最终达到晶体的体积值(4.75 eV)。

3.2. HOMO-LUMO 间隙随着团簇尺寸的变化

众所周知,在大系统中 HOMO-LUMO 间隙较小。通常,由于分子轨道之间的相互作用导致 HOMO 能量某种增加,同时导致 LUMO 的能量一定程度的降低,导致 HOMO-LUMO 间隙减小。对于我们的团簇,在图 2 中绘制了不同簇的最低能量异构体随着簇大小的变化 HOMO-LUMO 间隙的变化。正如预期的那样, HOMO-LUMO 间隙随着团簇尺寸的增加而减小。这种依赖于尺寸的变化趋势与实验结果一致。我们注意到 Si_{10} 和 Si_{12} 的最低能量异构体具有大的 HOMO-LUMO 间隙,而 Si_{18} 和 Si_{19} 具有较小的 HOMO-LUMO 间隙。然而,当 $n = 19$ 时发现最小的 HOMO-LUMO 间隙,表明在该尺寸范围内具有高度金属键合趋势。

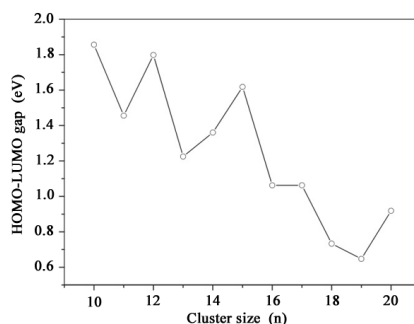


Figure 2. Relationship between energy gap and cluster size
图 2. 能隙随团簇尺寸的变化关系图

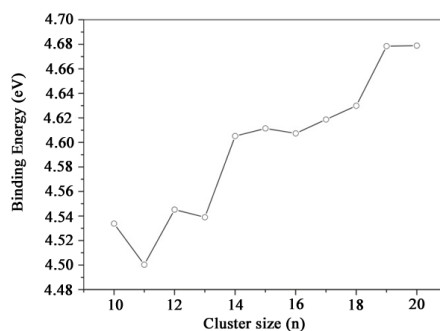


Figure 3. Relationship between binding energy and cluster size
图 3. 结合能随团簇尺寸的变化关系图

3.3. 结论

通过计算得到了 Si_n 团簇($10 \leq n \leq 20$)的最低能量结构, 硅团簇的结构与块体硅有很大的不同, 我们找到了许多文献中未曾报道的结构。同时发现原子被组织成两个壳, 当 $n < 16$ 时, 扁长结构占主导地位, 团簇结构中原子明显倾向于躺在表面而不是内部; 然而, 当 $n \geq 17$ 时, 出现了具有核心原子的类似球形结构。硅团簇的键长大于块体硅中的键长, 结合能值随着团簇大小的增大而增加(图 3), 因此我们预计团簇的总体稳定性随着团簇大小的增大而增加。接下来我们将继续研究 Si_n 团簇($20 \leq n \leq 30$)的结构和性质, 期待为团簇组装纳米材料的研究提供必要的理论基础。

基金项目

山东省自然科学基金项目号 ZR2013BL013。

参考文献

- [1] 王广厚. 团簇物理学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2003.
- [2] Martin, R.M. (2004) *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Cambridge, 9-10.
- [3] Ceperley, D.M. and Alder, B.J. (1980) Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, **45**, 566-580. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
- [4] Ohara, M., Koyasu, K., Nakajima, A. and Kaya, K. (2003) Geometric and Electronic Structures of Metal (M)-Doped Silicon Clusters (M=Ti, Hf, Mo and W). *Chemical Physics Letters*, **371**, 490-497. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00299-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00299-9)
- [5] Granqvist, C.G. and Buhman, R.A. (1976) Ultrafine Metal Particles. *Journal of Applied Physics*, **47**, 2200-2219. <https://doi.org/10.1063/1.322870>
- [6] Lau, J.T., Hirsch, K., Klar, P. and Issendorff, B.V. (2012) X-Ray Spectroscopy Reveals High Symmetry and Electronic Shell Structure of Transition-Metal-Doped Silicon Clusters. *Physical Review A*, **79**, 053201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.79.053201>
- [7] Kong, L.Z. and Chelikowsky, J.R. (2014) Transport Properties of Transition-Metal-Encapsulated Si Cages. *Physical Review B*, **77**, Article ID: 073401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.073401>
- [8] Boustani, I. (1997) Systematic *Ab Initio* Investigation of Bare Boron Clusters: Determination of the Geometry and Electronic Structures of B_n ($n = 2-14$). *Physical Review B*, **55**, 16426. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.16426>
- [9] Gruene, P., Fielicke, A., Meijer, G., et al. (2008) Tuning the Geometric Structure by Doping Silicon Clusters. *Chem-PhysChem*, **9**, 703-706. <https://doi.org/10.1002/cphc.200800015>
- [10] Koyasu, K., Atobe, J. and Furuse, S. (2008) Anion Photoelectron Spectroscopy of Transition Metal- and Lanthanide Metal-Silicon Clusters: MSi_n^- ($n = 6 - 20$). *The Journal of Chemical Physics*, **129**, 214301. <https://doi.org/10.1063/1.3023080>
- [11] Neukermans, S., Wang, X., Veldeman, N., et al. (2015) Mass Spectrometric Stability Study of Binary MSn Clusters (S = Si, Ge, Sn, Pb, and M = Cr, Mn, Cu, Zn). *International Journal of Mass Spectrometry*, **252**, 145-150. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2005.12.056>
- [12] Zhao, J.J., Han, M. and Wang, G.H. (1993) Ionization Potentials of Transition-Metal Clusters. *Physical Review B*, **48**, 15297. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.15297>
- [13] Deshpande, M., Kanhere, D.G. and Pandey, R. (2005) Structures, Energetics, and Magnetic Properties of Ni_nB Clusters with $n = 1-8, 12$. *Physical Review A*, **71**, 063202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.71.063202>
- [14] Guo, P., Ren, Z.Y., Wang, F., Bian, J., Hart, J.G. and Wang, G.H. (2004) Structural and Electronic Properties of TaSi_n ($n = 1 - 13$) Clusters: A Relativistic Density Functional Investigation. *The Journal of Chemical Physics*, **121**, 12265. <https://doi.org/10.1063/1.1809609>
- [15] Jaeger, J.B., Jaeger, T.D. and Duncan, M.A. (2006) Photodissociation of Metal-Silicon Clusters: Encapsulated versus Surface-Bound Metal. *The Journal of Physical Chemistry A*, **110**, 9310-9314. <https://doi.org/10.1021/jp0629947>
- [16] Cheshnovsky, O., Yang, S.H., Pettiette, C.L., et al. (1987) Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Semiconductor Clusters Silicon and Germanium. *Chemical Physics Letters*, **138**, 119. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(87\)80353-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(87)80353-6)

- [17] Cangshan, X., Travis, R.T., Gordon, R.B., *et al.* (1998) Vibrationally Resolved Photoelectron Spectroscopy of Silicon Cluster Anions Si_n⁻ (n = 3-7). *The Journal of Chemical Physics*, **108**, 1395. <https://doi.org/10.1063/1.475511>
- [18] Peppernick, S.J., Gunaratne, K.D.D. and Sayres, S.G. (2010) Photoelectron Imaging of Small Silicon Cluster Anions, Si_n⁻ (n = 2-7). *The Journal of Chemical Physics*, **132**, Article ID: 044302. <https://doi.org/10.1063/1.3299271>
- [19] Zhai, H., Alexandrova, A.N., Birch, K.A., *et al.* (2003) Hepta- and Octacoordinate Boron in Molecular Wheels of Eight- and Nine-Atom Boron Clusters: Observation and Confirmation. *Angewandte Chemie International Edition*, **42**, 6004-6008. <https://doi.org/10.1002/anie.200351874>
- [20] Lau, K.C., Deshpande, M. and Pandey, R. (2005) A Theoretical Study of Vibrational Properties of Neutral and Cationic B₁₂ Clusters. *International Journal of Quantum Chemistry*, **102**, 656-664. <https://doi.org/10.1002/qua.20464>
- [21] Janssens, E., Gruene, P., Meijer, G., *et al.* (2012) Argon Physisorption as Structural Probe for Endohedrally Doped Silicon Clusters. *Physical Review Letters*, **99**, Article ID: 063401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.063401>
- [22] Ma, L., Zhao, J.J., Wang, J.G., Wang, B.L., Lu, Q.L. and Wang, G.H. (2009) Growth Behavior and Magnetic Properties of Si_nFe (n = 2-14) Clusters. *Physical Review B*, **73**, Article ID: 125439. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.125439>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-0916, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: mp@hanspub.org