

# Si<sub>80</sub> 笼状分子的结构研究<sup>\*</sup>

汪 雷 杨德仁<sup>†</sup>

(浙江大学材料科学与工程系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2008 年 8 月 26 日收到, 2008 年 9 月 13 日收到修改稿)

采用基于密度泛函的第一性原理计算方法, 构建了 Si<sub>80</sub> 笼状分子的模型, 并对其结构和电学特性进行了考察. 研究发现, 经过结构优化计算, Si<sub>80</sub> 分子从 I<sub>h</sub> 高对称性下降为 T<sub>h</sub>, 但仍然保持较好的笼状结构. 对 Si<sub>80</sub> 笼状分子的稳定性、轨道分布和电荷分布等性质进行了分析和讨论.

关键词: Si<sub>80</sub>, 富勒烯, 结构

PACC: 6146, 7115

## 1. 引 言

自 1985 年首次发现 C<sub>60</sub> 笼状分子以来, 类似的富勒烯结构分子材料引起了研究人员的极大兴趣与关注<sup>[1]</sup>. 一个富勒烯笼状分子由五边形和六边形组成, 并且符合 Euler 规则: 具有  $N$  个顶点的富勒烯分子由 12 个五边形和  $N/2 - 10$  个六边形组成, 其中  $N \geq 20$ . 这种高度对称特性的结构使得富勒烯分子具有独特的物理化学性质, 并在电子、生物和超导等方面具有重要的应用价值. Si 与 C 同属 IV 族元素, 由于其在半导体领域的重要作用, 人们期望可以制备出 Si 原子组成的富勒烯结构分子并应用在电子器件中. 因此, 人们在实验和理论上对硅的笼状分子展开了大量的研究工作, 其中最受人们关注的是 Si<sub>60</sub> 分子<sup>[2-4]</sup>. 但到目前为止, Si<sub>60</sub> 的笼状富勒烯结构还未在实验上制备出来. 这主要是由于 Si 与 C 的电子结构性质不同, C 趋向于 sp<sup>2</sup> 杂化而 Si 则趋向于 sp<sup>3</sup> 杂化. 这种性质导致了 C 很容易形成层状结构, 而 Si 则难以形成由层状分子组成的笼结构. 因此, 目前对 Si<sub>60</sub> 的研究主要集中在理论计算方面. 我们研究组提出采用 H 原子外钝化 Si<sub>60</sub> 的悬挂键, 形成稳定的 sp<sup>3</sup> 杂化结构, 通过计算得到了具有高度 I<sub>h</sub> 对称性的完美富勒烯结构分子<sup>[5]</sup>. 此外, 对于比 Si<sub>60</sub> 尺寸更大的 Si<sub>70</sub> 分子, 也有人进行了研究<sup>[6,7]</sup>. 但

是, 对硅原子数大于 70 的硅笼状分子的研究则还未见报道. 在 C 的大分子富勒烯结构中, C<sub>80</sub> 理论上具有多种同素异构体, 其中一种异构体具有和 C<sub>60</sub> 相同的最高对称性 I<sub>h</sub>. 探索是否存在与 C<sub>80</sub> 类似的 Si<sub>80</sub> 分子是一个有趣的研究课题. 因此, 本文构建了 Si<sub>80</sub> 分子的原子模型, 并提出通过基于密度泛函的第一性原理计算方法研究 Si<sub>80</sub> 分子的结构和电学特性. 研究结果有助于人们进一步认识大分子 Si 笼状结构的特性及为寻找可能的实验制备方法提供参考.

## 2. 计算模型和方法

Si<sub>80</sub> 分子的原子模型采用与 C<sub>80</sub> 相同的拓扑结构, 由 80 个 Si 原子组成, 但 Si<sub>80</sub> 笼直径比 C<sub>80</sub> 笼直径更大. Si—Si 初始键长设为 0.233 nm (连接 2 个六边形的键长) 和 0.235 nm (连接五边形和六边形的键长). Si<sub>80</sub> 的初始对称性为 I<sub>h</sub>, 在结构优化过程中几何结构无对称性限制.

第一性原理计算采用基于密度泛函理论的 Dmol<sup>3</sup> 量子力学计算程序模块<sup>[8]</sup>, 采用 DNP 基组, 电子的交换关联作用取广义梯度近似, 密度泛函采用 PW91. 能量和力收敛判据分别小于  $110.5 \times 10^{-26}$  J 和  $221 \times 10^{-23}$  J/nm. 模型中所有原子均自由位移直至得到能量最小化.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 60544006) 教育部长江学者和创新团队发展计划 (批准号: JRT0651) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB6130403) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: mseyang@zju.edu.cn

### 3. 结果和讨论

#### 3.1. $\text{Si}_{80}$ 分子团簇的结构和稳定性

初始计算模型为  $I_h$  对称性  $\text{Si}_{80}$  笼状分子结构, 它包含 12 个五边形和 30 个六边形, 符合富勒烯结构规则, 见图 1(a) 所示. 经过几何结构优化计算, 得到能量稳定的分子结构, 如图 1(b) 所示. 从图 1 可以看出,  $\text{Si}_{80}$  分子结构发生了一定的变化, 但仍然保持笼状的形态. 通过几何结构对称性分析可以知道

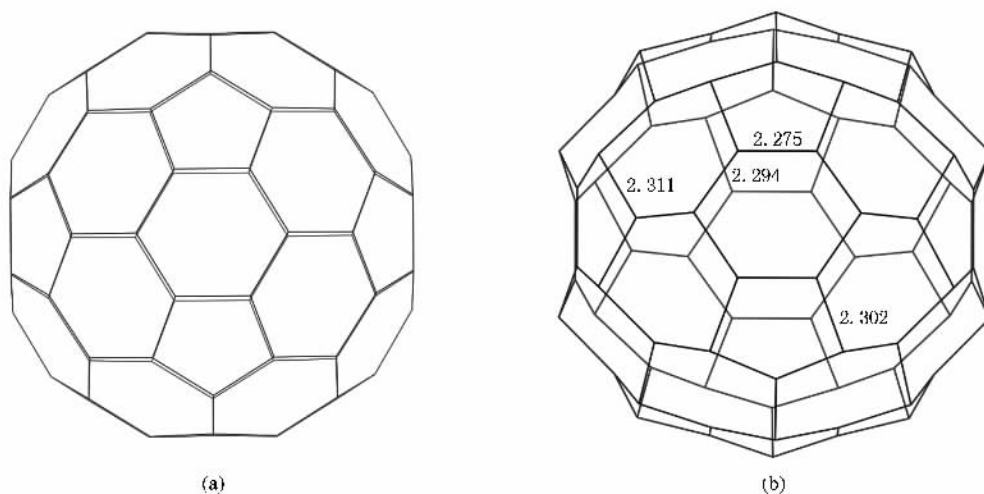


图 1  $\text{Si}_{80}$  分子的初始原子结构模型和优化计算后的结构模型 (a) 初始分子结构, 具有  $I_h$  对称性 (b) 结构优化计算后的分子结构, 具有  $T_h$  对称性

通过对图 1(a) 中  $\text{Si}_{80}$  分子初始结构的成键键角分析可以知道, 其等边五边形键角均为  $108^\circ$ , 六边形由于存在两种键长, 键角分别为  $117^\circ$  和  $121^\circ$ . 经过结构优化计算, 图 1(b) 中的五边形和六边形均发生变形, 各顶点 Si 原子不再处于同一个平面内. 因此, 键角也发生变化, 五边形键角分化为三种, 分别为  $96^\circ$ ,  $110^\circ$  和  $113^\circ$ ; 六边形键角则分化为  $105^\circ$ ,  $107^\circ$ ,  $119^\circ$ ,  $123^\circ$ ,  $124^\circ$  和  $126^\circ$ .

在利用第一性原理计算分子结构的过程中, 原子沿受力方向的位移可以使得分子团簇总能降低, 由此从初始结构出发可以得到较为稳定的优化结构, 但此结构未必是团簇能量最低的基态. 我们可以通过计算分子团簇的平均结合能 (binding energy) 来考察分子结构的稳定性. 计算可得结构优化后的  $\text{Si}_{80}$  分子平均每个原子的结合能  $3.834 \text{ eV}$ , 对比文献 [5] 中给出的  $\text{Si}_{60}$  团簇平均每个原子的结合能为

此时  $\text{Si}_{80}$  团簇的对称性下降为  $T_h$  (位移误差小于  $0.01 \text{ nm}$ ), 具有 3 个  $C_4$  对称轴、4 个  $C_3$  对称轴. 笼结构顶点处的部分 Si 原子由外凸转为凹陷, 形成折叠的不规则球形结构. 每个凸出的 Si 原子相邻成键的 3 个 Si 原子均为凹陷, 形成不规则的四面体结构. 这种结构有利于降低整个团簇的能量. 由于  $\text{Si}_{80}$  分子团簇仍然具有较高的对称性, Si—Si 键可区分为 4 种, 键长分别为  $0.227$ ,  $0.229$ ,  $0.230$  和  $0.231 \text{ nm}$ , 所有成键均为这 4 种键组成. 图 1(b) 中标出了  $\text{Si}_{80}$  分子部分键的键长.

$3.823 \text{ eV}$ , 可以看出  $\text{Si}_{80}$  笼状分子的平均结合能较高, 但两者相差不大. 因此, 两种分子结构应具有相似的稳定性.

#### 3.2. $\text{Si}_{80}$ 分子团簇的电学性能

对稳定的  $\text{Si}_{80}$  笼状分子, 我们计算了它的分子轨道结构. 发现  $\text{Si}_{80}$  分子的最高占据态轨道 (HOMO) 和最低未占据轨道 (LUMO) 之间的能隙为  $0.24 \text{ eV}$ , 与先前计算得到的  $\text{Si}_{60}$  团簇的能隙  $0.62 \text{ eV}$  相比有所减小 (见文献 [5]). 图 2 分别给出了  $\text{Si}_{80}$  分子的 HOMO 和 LUMO 的分布形态. 从图 2 可以看出, HOMO 和 LUMO 大部分集中于  $\text{Si}_{80}$  笼结构的某些凹陷硅原子周围, 这也意味这些凹陷的 Si 原子具有较高的化学活性, 易与其他原子发生化学反应.

由于对称性降低,  $\text{Si}_{80}$  分子的每一个 Si 原子所处的环境不再完全相同. Si 原子上的电荷分布也可

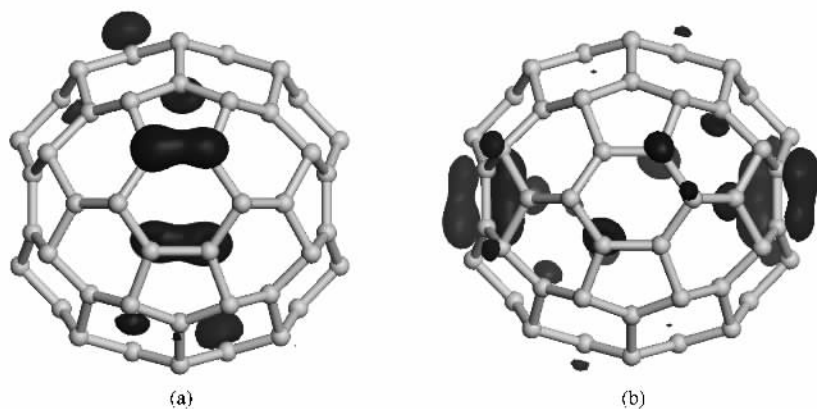


图2  $\text{Si}_{80}$  分子的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道分布 (a) HOMO (b) LUMO

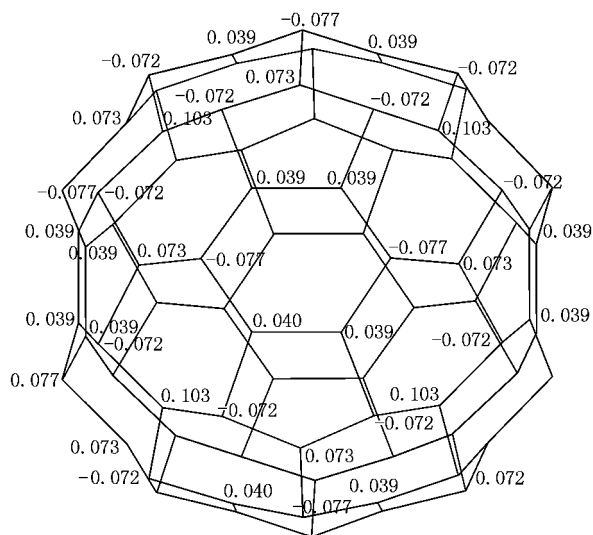


图3  $\text{Si}_{80}$  分子上硅原子电荷分布示意图

能发生变化. 对  $\text{Si}_{80}$  笼状结构进行了密立根电荷分

布计算, 结果如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 原子间电荷转移量很小, 最大的达到  $0.1e$ , 这是因为 Si 原子之间形成的是不对称的共价键. 而凸出的 Si 原子均带负电荷, 电量约为  $0.07e$ , 凹陷的 Si 原子均带正电荷, 电量约为  $0.04e$ , 少数 Si 原子带正电荷, 电量为  $0.1e$ . 由此可见, 原来呈电中性的  $\text{Si}_{80}$  笼经过几何结构优化后形成外层(凸出 Si 原子)负电包裹内层(凹陷 Si 原子)正电的核壳结构, 这种电荷分布可能在电磁性质上具有一些特殊的应用.

## 4. 结 论

本文构建了  $\text{Si}_{80}$  分子的笼状结构原子模型, 并采用第一性原理计算方法得到它的稳定原子结构. 研究发现,  $\text{Si}_{80}$  笼状分子具有  $T_h$  对称性, HOMO-LUMO 能隙为  $0.24 \text{ eV}$ . 电荷分布表现为外凸原子带负电, 内凹原子带正电.

- [ 1 ] Kroto H W , Heath J R , Obrien S C 1985 *Nature* **318** 162  
 [ 2 ] Vijay K , Yoshiyuki K 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 045503  
 [ 3 ] Sun Q , Wang Q , Jena P , Rao B K , Kawazoe Y 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 135503  
 [ 4 ] Li Y L , Luo C L *Acta Phys. Sin.* **51** 2589 ( in Chinese ) [ 李延龄、

- 罗成林 2002 *物理学报* **51** 2589 ]  
 [ 5 ] Wang L , Li D S , Yang D R 2006 *Mol. Simul.* **32** 663  
 [ 6 ] Li B X , Liu J H , Zhan S C 2005 *Eur. Phys. J.* **32** 59  
 [ 7 ] Piqueras M C , Crespo R , Tomas F 1995 *J. Mol. Struct.* **330** 177  
 [ 8 ] Delley B J 2000 *Chem. Phys.* **113** 7756



# The structure study for $\text{Si}_{80}$ cages<sup>\*</sup>

Wang Lei Yang De-Ren<sup>†</sup>

( State Key Laboratory of Silicon Materials , Department of Materials Science and Engineering , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China )

( Received 26 August 2008 ; revised manuscript received 13 September 2008 )

## Abstract

The structure study for large  $\text{Si}_{80}$  cages using *ab initio* calculations based on density functional theory is reported. The results show that Si cages are distorted from perfect  $I_h$  symmetry to  $T_h$  symmetry. The geometry and electronic properties of  $\text{Si}_{80}$  cages are discussed.

**Keywords** :  $\text{Si}_{80}$  , fullerene , structure

**PACC** : 6146 , 7115

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60544006 ) , the Cheung Kong Scholars and Innovative Research Team Program in University from Ministry of Education , China ( Grant No. IRT0651 ) and State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2007CB6130403 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : mseyang@zju.edu.cn