

SiN 团簇光电子能谱的指认*

袁勇波^{1,2)} 刘玉真¹⁾ 邓开明^{1,2)} 杨金龙²⁾

1) 南京理工大学应用物理系, 南京 210094)

2) 中国科技大学选键化学实验室, 合肥 230026)

(2005 年 11 月 2 日收到, 2006 年 3 月 9 日收到修改稿)

应用含时密度泛函理论研究了 SiN 团簇低能激发态的性质. 将计算结果与前人已有的计算结果进行了比较, 此外还根据计算得到的低能激发能对 SiN⁻ 阴离子的光电子能谱进行了理论指认. 研究表明, SiN⁻ 阴离子的基态为 ¹Σ 态, 而光电子能谱上的 X 峰和 A 峰分别对应于 ¹Σ⁻→²Σ 和 ¹Σ⁻→²Π 的跃迁. 研究结果还表明, 用含时密度泛函的方法来处理激发态的问题是成功的.

关键词: 团簇, 光电子能谱, 基态, 激发态

PACC: 3120A, 3150

1. 引 言

硅氮化物, 特别是其中的 Si₃N₄ 是一种具有重大意义的材料, 因为它具有一些非常令人瞩目的特性, 比如, 高强度、高硬度、化学惰性、很好的耐磨性和耐腐蚀性、高温稳定性以及很好的绝缘体属性等^[1]. 集合了这么多的优秀特性使得硅氮化物成为非常吸引人的高效工程材料. 举例来说, 它的密度比那些高温合金要低 40% 左右, 利用此性质可以制作具有较低重量和惯性的元器件, 以改善引擎的运行状况. 它的另外一个重要的特性是全世界都遍布着丰富的硅元素和氮元素, 与那些只能短期补给并且费用正在飞速增长的用以制造高温合金的铬、钴、镍和钨等金属相比, 它的代价将会低廉且供应稳定. 因此它可以在某些方面作为那些金属的更好的替代品, 具有非同寻常的意义和经济价值^[2]. SiN 作为硅氮化物中最小的分子单元, 是研究整个硅氮化物家族很好的切入点.

对于固体状态的硅氮化物的性质的研究, 有许多工作已经展开, 并且也有许多成果被发表^[3-8]. 而对于硅氮化物的分子的研究, 也有不少成果.

实验上, 从 1913 年 Jevons^[9] 完成 SiN 的发射谱实验开始, 人们对硅氮化物进行了许多深入细致的

研究工作. 大量的 SiN 的光谱实验被完成, 用以研究它的各种电子态以及它的各电子态之间的跃迁, 并且获得了一些电子态的光谱参数, 例如 r_e , ω_e 等. 1983 年 Saito 等^[10] 完成了 SiN 的微波吸收谱实验, 并得出在基态状况下 SiN 团簇的两原子之间的间距为 1.572 Å. 通过高分辨可见发射光谱, Suzuki 等研究了 $X^2\Sigma^+ \rightarrow B^2\Sigma^+$ 的跃迁^[11] 而 $X^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$ 这一跃迁又通过利用红外二极管激光器来激发 SiN 所得的光谱而得以体现^[12-14].

理论上, 对 SiN 的基态和激发态的计算研究也已出现, 大多数研究专注于 SiN 团簇的基态和激发态^[15-23]. 例如 1991 年, Curtiss 等^[23] 通过计算得到了 SiN 处于 $X^2\Sigma^+$ 态时的离解能 D_0 . 而 Melius 和 Ho^[24] 利用 UHF/6-31G* 级别的方法研究了 SiN 处于 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 态时的几何结构. 1993 年, Chen 等人利用密度泛函势理论计算得到了 $X^2\Sigma^+$ 态时的 r_e 和 ω_e , 他们的结果和实验数据符合得很好^[25]. 特别是 Cai 及其合作者^[17], 使用 MOLPRO 96 量化计算软件中的 CMRCI 方法, 系统计算研究了 SiN 处于各种电子态时的势能曲面, 及光谱分子参数 (r_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, 转动常数 B_e , 离心畸变常数 D_e , 偶极矩 μ_0 , 及离解能 D_0).

令人遗憾的是利用紫外光电子谱来了解 SiN 分子的结构等方面的性质特别是针对 SiN 的负离

* 国家自然科学基金(批准号:10174039), 江苏省自然科学基金(批准号: BK2002099), 南京理工大学优秀青年学者基金(批准号: NJUST200004) 和南京理工大学科研基金(批准号: AB96129) 资助的课题.

子的性质的研究却很少. Giovanni 等^[21]有关 SiN 的负离子的光电子谱的成果,在实验上测得了 SiN 的电子亲和势为 $2.949 \pm 0.008\text{eV}$,同时他们认为图上的 X 峰和 A 峰分别对应着 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 这两个过渡态,但他们并没有从理论上加以说明,目前我们还未见有关对 SiN 的紫外光电子谱以及它的负离子的性质方面的理论报道.因此,对该体系做全面系统的理论工作显得尤其迫切.

本文应用密度泛函理论系统地研究了 SiN 团簇,给出这种团簇的中性分子以及阴离子的平衡下的几何构型和电子组态,并从理论上分析和归属其阴离子光电子能谱的实验数据.

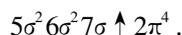
2. 计算方法

本文所有的计算都是用 Gaussian 03^[26]量子化学计算软件包完成.采用密度泛函理论(DFT)对 SiN 团簇的基态进行计算,对低能激发态的处理则采用了含时密度泛函理论(TDDFT).TDDFT 近年来已经被证明是用来研究许多有机物和无机物分子甚至原子的激发能的一种比较可靠的方法^[27-31].不久前我们也曾采用 TDDFT 方法研究了一些开壳层的过渡金属氧化物^[32,33],结果证明此方法非常适用.SiN 的基态和激发态的计算都应用了基于非限制的 Kohn-Sham 方程的三参数交换相关的杂化泛函——B3LYP^[34].计算时的基组采用的是 6-311++G 基组.在结构优化的过程中,以力的梯度小于 0.00045 a.u. 为结构优化的收敛标准.所有计算格点采用的都是(75,302).

3. 结果和讨论

Giovanni 等人报道了 SiN 的阴离子在 355nm 和 266nm 激光下的光电子能谱.在光电子能谱实验中,当一个电子从阴离子中跑出之后,阴离子则变成中性分子的某种电子态,实验所得到的谱峰则是对应于这样的跃迁.然而,在 Giovanni 等人的工作中并没有对他们所得到的能谱图进行理论上的指认.因此,对于这张谱图的基于第一性原理计算的理论指认,是非常必要的.

通过计算,我们发现中性 SiN 团簇在平衡构型下键长为 1.6184\AA ,其基态电子态是 $^2\Sigma$,其电子构型为



在阴离子的平衡构型下, SiN 团簇键长为 1.6314\AA ,它的基态电子态不再是在其中性平衡构型下时的 $^2\Sigma$ 态,而变成了 $^1\Sigma$ 态,其电子构型为

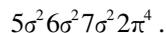


表 1 给出了 SiN 的绝热电子亲和势(AEA)和垂直电子亲和势(VEA).为了获得绝热电子亲和势,我们同时优化了 SiN 的中性分子和阴离子.垂直电子亲和势是通过计算维持在阴离子的平衡构型下中性分子而获得的.这两个值是与实验中的电子亲和势(EA)相对应的.事实上 Peterson 和 Woods^[15]曾经使用 MP4 方法计算获得 SiN 的 EA 为 3.33 eV .与实验值相比,这个值明显偏大.这或许与 MP4 是在 Hartree-Fock 方法的基础上再进行相关能修正的方法有关,因为 Hartree-Fock 方法对体系进行过于简化的处理.后来 Kalcher^[19]又进行了更为精确的计算,计算结果为 2.863eV .这个值虽然更为接近实验值 2.949eV ,但是又略微偏小了一点.本研究计算获得的绝热和垂直电子亲和势分别为 2.987eV 和 2.990eV ,虽然此结果与实验相比还稍有些差距,但与前两个结果相比,显然更接近实验值.说明我们所采用的计算方法还是比较合理的.

表 1 SiN 的绝热和垂直电子亲和势

	绝热亲和势 (计算) / eV	垂直亲和势 (计算) / eV	亲和势 (实验) / eV
SiN	2.987	2.990	2.949 ± 0.008

表 2 给出了 SiN 的 Mulliken 电荷布居数分析.从表 2 可以看出 SiN⁻ 阴离子上的那个额外的电子主要分布在 Si 原子上, N 原子上的电荷变化很小.

表 3 列出了 SiN 和 SiN⁻ 在各自平衡构型下及 SiN 团簇在其阴离子平衡构型下(SiN(A))的 s-, p- 和 d- 总原子轨道布居数(GAOPs).从总原子轨道布居数中可以看出, SiN⁻ 的那个附加的电子主要来自于 Si 原子的 3p 轨道, 3p 轨道的贡献超过了 50%, 其他轨道的贡献相对比较小,而且从整体上看主要是 Si 原子的贡献, N 原子的贡献很小.

表 2 SiN 的 Mulliken 电荷布居数

	Si	N
SiN Charge)	0.60	-0.60
SiN ⁻ (Charge)	-0.11	-0.89

图 1 给出了 SiN 中性分子和 SiN⁻ 阴离子处于基态时的费米能附近的最高占据轨道(HOMO)和最低

占据轨道(LUMO)分布图.从图 1 可以看出,当 SiN 中性分子变为 SiN⁻ 阴离子时,分子轨道分布发生了很大的改变.SiN 中性分子中的 HOMO 是 π 对称性的,而在 SiN⁻ 阴离子中 HOMO 变成了 σ 对称.这就预示着内部分子轨道排布已经发生了改变.

表 3 SiN, SiN⁻ 在各自平衡构型下及 SiN 团簇在其阴离子平衡构型下(SiN(A))的总 GAOPs

原子轨道	总原子轨道布居数		
	SiN	SiN(A)	SiN ⁻
N1s	1.99	1.99	1.99
N2s	1.89	1.89	1.98
N2p	3.73	3.72	3.92
Si3s	1.89	1.89	2.07
Si3p	1.69	1.69	2.22

由于在光电子能谱实验中,弛豫时间非常短,因此在研究激发态的计算中我们假设,当一个电子从 SiN⁻ 离解,使团簇变成 SiN 时,所发生的跃迁是垂直跃迁.也就是说,在计算跃迁的时候, SiN 团簇是保

持在阴离子 SiN⁻ 的平衡构型下进行的.此外,我们还假定所有的跃迁都是从阴离子的基态到中性团簇的基态或激发态.根据自旋守恒定律,中性团簇和电离出来的电子的总自旋应该等于阴离子的自旋.在这里,从阴离子单重态电离出一个电子,会得到双重态的中性团簇.

表 4 给出了 SiN 中性分子在其阴离子平衡构型下的二重激发态的电子构型和离解能.表中的激发能是指这些二重激发态与 SiN⁻ 阴离子¹ Σ 态之间的能量差.为了把计算得到的激发态与实验 SiN⁻ 光电子能谱中所观察到的态对应起来,需要首先指定实验中的 X 态.光电子能谱中的 X 态通常被认为对应于在阴离子的平衡构型下从阴离子基态到中性团簇基态之间的跃迁,也就是该团簇的垂直电子亲和势.在此基础上,就可以通过加上垂直电子亲和势来把计算得到的二重态的激发能转变成直接对应于光电子能谱实验数据的结合能(BEs).表中的 9B \rightarrow 11B 和 10B \rightarrow 11B 这两种跃迁得到的数据是相同的,这是因为 9B 和 10B 这两个分子轨道是简并的.

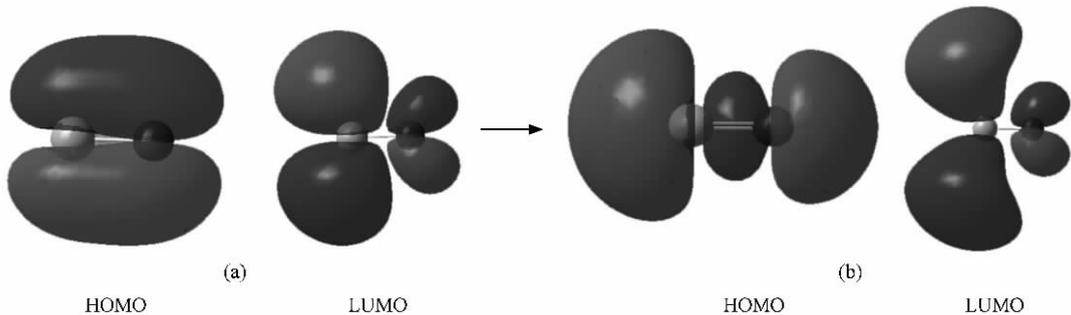


图 1 (a) SiN 中性分子基态时的 HOMO 和 LUMO 图 (b) SiN⁻ 阴离子基态时的 HOMO 和 LUMO 图

从表 4,可以根据结合能的位置将实验的谱峰指认给某一个特定的计算激发态.可以发现,计算所得的电离能与实验值符合得很好. Giovanni 等人的有关 SiN 的负离子的光电子能谱中的 X 和 A 峰所对应的结合能分别是 2.949eV 和 3.198eV^[2],而与此相对应的我们计算得到的值分别是 2.990eV 和 3.225eV,计算值与实验值非常接近.因此我们将能谱上的 X 峰指认与计算所得的² Σ 态相对应,而 A 峰对应于计算所得的² Π 态.也就是说 X 峰对应于¹ $\Sigma \rightarrow$ ² Σ 跃迁, A 峰对应于¹ $\Sigma \rightarrow$ ² Π 跃迁.这与 Giovanni 等人^[2]所猜想的跃迁过程是一致的.

在计算研究中,我们也考虑了从 SiN⁻ 阴离子的激发态出发的跃迁,但由于第一激发态与基态之间

的能量差值超过了 3eV,已经超过了能谱上 X 峰所对应的结合能.在基态附近没有找到能量与基态能量非常接近的激发态,因此我们将从激发态出发的跃迁的情况都排除在外.

表 4 SiN 在其阴离子平衡构型下的二重激发态的电子构型和离解能以及其在 SiN⁻ 光电子能谱中的 BE. A \rightarrow B 表示单粒子激发态行列式是通过将² Σ 态行列式中的占据轨道 A 用空轨道 B 来代替而得到的

总电子态	轨道跃迁	电子构型	离解能/eV	
			当前计算值	实验值
² Σ		$5\sigma^2 6\sigma^2 7\sigma \uparrow 2\pi^4$	2.990	2.949 \pm 0.008
² Π	10B \rightarrow 11B	$5\sigma^2 6\sigma^2 7\sigma \uparrow 2\pi^2 3\pi \uparrow 7\sigma \downarrow$	3.225	3.198
² Π	9B \rightarrow 11B	$5\sigma^2 6\sigma^2 7\sigma \uparrow 2\pi \uparrow 3\pi^2 7\sigma \downarrow$	3.225	3.198

4. 结 论

采用 B3LYP 级别的第一性原理的密度泛函理论,系统研究了 SiN 团簇在中性和阴离子状态下的几何构型和电子构型. SiN 和 SiN⁻ 的基态分别是²Σ 和¹Σ.我们还计算了 SiN 团簇及其阴离子的电荷 Mulliken 布居数,发现从阴离子到中性团簇的电荷

转移主要发生在硅原子上.含时密度泛函理论被用来计算 SiN 团簇的激发态.对于实验的光电子能谱进行了基于 B3LYP 级别的理论指认.结果表明, SiN 的负离子的光电子能谱中 X 峰对应于¹Σ→²Σ 跃迁,而 A 峰对应于¹Σ→²Π 跃迁.计算得到的激发能很好的对应于实验所获得的结合能表明,含时密度泛函理论是计算 SiN 团簇激发态的一种合理可靠的方法.

- [1] Katz R N 1980 *Science* **208** 841
- [2] Giovanni M, Sheehan S M, Ferguson M J, Neumark D M 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 9750
- [3] Dusza J, Sajgalik P, Bastl Z, Kavecansky V, Durisin J 1992 *J. Mater. Sci. Lett.* **11** 208
- [4] Schmidt H, Nabert G, Ziegler G, Goretzki H 1995 *J. Eur. Ceram. Soc.* **15** 667
- [5] Amaral M, Oliveira F J, Belmonte M, Fernandes, A J S, Costa F M, Silva R F 2003 *Surf. Eng.* **19** 410
- [6] Tarasov I, Dybiec M, Ostapenko S, Torchynska T V 2003 *Physica B: Condens. Matter* **340** 1124
- [7] Paszkowicz W, Minikayev R, Piszora P, Knapp M, Bahtz C, Recio J M, Marques M, Mori-Sanchez P, Gerward L, Jiang J Z 2004 *Phys. Rev. B* **69** 052103
- [8] Zou L H, Park D S, Cho B U, Huang Y, Kim H D 2004 *Mater. Lett.* **58** 1587
- [9] Jevons W 1913 *Proc. R. Soc.* **A89** 187
- [10] Saito S, Endo Y, Hirota E 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 6447
- [11] Ito H, Suzuki K, Kondow K, Kuchitsu K 1993 *Chem. Phys. Lett.* **208** 328
- [12] Foster S C, Lubic K G, Amano T 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 709
- [13] Yamada C, Hirota E 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 2547
- [14] Yamada C, Hirota E, Yamamoto S, Saito S 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 46
- [15] Peterson K A, Woods R C 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 7239
- [16] Cai Z L, Martin J M L, Francois J P, Gijbels R 1996 *Chem. Phys. Lett.* **252** 398
- [17] Cai Z L, Martin J M L, Francois J P 1998 *J. Mol. Spectrosc.* **188** 27
- [18] Singh P D, Sanzovo G C, Borin A C, Omellas F R 1999 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **303** 235
- [19] Kalcher J 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 3311
- [20] Midda S, Das A K 2003 *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **640** 183
- [21] Midda S, Das A K 2003 *Eur. Phys. J. D* **27** 109
- [22] Chong D P 1994 *Chem. Phys. Lett.* **220** 102
- [23] Curtiss L A, Raghavachari K, Trucks G W, Pople J A 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 7221
- [24] Melius C F, Ho P, 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 1410
- [25] Chen H, Krasawski M, Fitzgerald G 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 8710
- [26] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery Jr J A, Vreven T, Kudin K N, Burant J C, Millam J M, Iyengar S S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J E, Hratchian H P, Cross J B, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, Morokuma K, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich S, Daniels A D, Strain M C, Farkas O, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C, Pople J A, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003 Gaussian 03, Revision B.04
- [27] Hirata S, Lee T J, Head-Gordon M 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 8904
- [28] van Gisbergen S J A, Rosa A, Ricciardi G, Baerends E J 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 2499
- [29] Rosa A, Baerends E J, van Gisbergen S J A, van Lenthe E, Groeneveld J A, Snijders J G 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 10356
- [30] van Gisbergen S J A, Groeneveld J A, Rosa A, Snijders J G, Baerends E J, 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 6835
- [31] Gu B, Jin N Q, Wang Z P, Zen X H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4648 (in Chinese) [顾 斌、金年庆、王志萍、曾祥华 2005 物理学报 **54** 4648]
- [32] Dai B, Deng K, Yang J 2002 *Chem. Phys. Lett.* **364** 188
- [33] Dai B, Deng K, Yang J, Zhu Q, 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 9608
- [34] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648

Assignment of photoelectron spectra of SiN cluster^{*}

Yuan Yong-Bo^{1,2)} Liu Yu-Zhen¹⁾ Deng Kai-Ming^{1,2)} Yang Jin-Long²⁾

1)(*Department of Applied Physics , Nanjing University of Science and Technology , Nanjing 210094 , China*)

2)(*Laboratory of Bond Selective Chemistry , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China*)

(Received 2 November 2005 ; revised manuscript received 9 March 2006)

Abstract

The low-lying excited states of the SiN cluster are studied using the time-dependent (TD) density functional theory (DFT). The calculated results compared well with the available theoretical ones and are used to assign the features of this cluster in photoelectron spectrum. The results indicate that the ground state of negative SiN is $^1\Sigma$, and the X and the A signals in photoelectron spectroscopy correspond to $^1\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ and $^1\Sigma \rightarrow ^2\Pi$, respectively. It shows that TDDFT , by and large , can be used to get good results for the excited states of the SiN cluster.

Keywords : cluster , photoelectron spectroscopy , ground state , excited state

PACC : 3120A , 3150

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10174039) , the Natural Science Foundation of Jiangsu Province , China (Grant No. BK2002099) , the Foundation for Outstanding Young Teachers of Nanjing University of Science & Technology (Grant No. NJUST200004) and the Science Foundation of Nanjing University of Science & Technology (Grant No. AB96129).