

Si_mC_n (m + n ≤ 7) 团簇的密度泛函研究*

李 兵^{1)†} 杨传路²⁾ 齐凯天¹⁾ 张 岩¹⁾ 盛 勇^{1)‡}

1) 四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065

2) 鲁东大学物理与电子工程学院, 烟台 264025

(2008 年 7 月 15 日收到, 2008 年 9 月 22 日收到修改稿)

使用密度泛函理论(DFT)的杂化密度泛函 B3LYP 方法在 6-31G* 基组水平上对 Si_mC_n (m + n ≤ 7) 团簇各种可能的构型进行几何结构优化, 预测了各团簇的最稳定结构, 并对最稳定结构的平均结合能(E_b), 二阶能量差分(Δ₂E)和能隙(E_g)等进行了理论研究. 结果表明, 随着原子个数的增加, SiC 二元团簇的结构由线性转变为平面, 再转变为三维立体结构, 原子数小于 5 时, 除 Si₅ 和 Si₄C 外其他所有的团簇都是平面结构, 随着 C 原子增加, Si_mC_n (m + n ≤ 7) 团簇的平均单点能不断增加, 说明富 C 簇要比富 Si 稳定, 对 Si_n 团簇掺杂 C 原子可以提高团簇的稳定性; C_n, SiC_n 和 Si₂C_n 团簇表现出明显的“奇-偶”振荡和“幻数”效应, Si₂C, Si₃C, Si₃C₂, Si₄C₂ 和 SiC₄ 团簇比其他团簇更稳定.

关键词: Si_mC_n (m + n ≤ 7) 团簇, 密度泛函理论, 结构与性质

PACC: 3640, 3640B, 3120A

1. 引 言

团簇结构与性质的研究对于理解物质从微观到宏观的过渡具有重要作用, 由于其特殊的物理化学性质, 团簇研究已引起物理、化学和材料等领域的广泛兴趣. 硅作为一种非常重要的电子材料, 决定了电子产业领域发展的速度和尺度. 同时电子元件小型化的趋势愈演愈烈, 这就使微电子元件的性能和特征必将要达到一个原子团簇的尺寸级别. 所以对于硅团簇以及含硅原子团簇的电子结构和几何结构的研究一直是实验和理论研究的重要研究方向之一. 多年以来, 各国的研究人员对含硅团簇的物理及化学性质进行了实验和理论研究^[1, 2].

虽然 C 和 Si 在元素周期表中都为第四主族元素, 但是它们化学性能和结合键有很大的不同, C 经常形成单键和双键, 而 Si 则常形成多向性单键, 这种性能上的差异在纯 Si 和纯 C 团簇表现得比较明显. 对于小型的 C_n (n ≤ 10) 团簇而言, n 为奇数时团簇为线性结构, 而偶数时团簇则为环状结构^[3-5].

不同的是当 m ≥ 5 时 Si_m 团簇倾向于形成立体结构^[6-9], C 和 Si 二者巨大的差别也表现在块体上, 例如对于硅来说并不存在石墨状结构. 我们研究富 Si 和富 C 团簇主要目的就是要找到一个从“类碳”性能到“类硅”性能转变的过渡态. 这已经在试验上得到了证实^[10-13].

在理论方面文献 [14] 应用 B3LYP/6-311G(3df) 方法对 Si_mC_n (m + n ≤ 5) 团簇的结构, 键能, 能隙, 键长, 电离能, 振动频率等进行了系统的理论研究, Froudakis 等^[15] 用 MP2/6-31G 方法对 Si_nC_m (n = 2—3, m + n = 6) 团簇的结构进行了研究, Gordon 等^[16] 又用 CCSD(T)/cc-pVTZ 等方法研究了 SiC₄ 和 SiC₆ 线状团簇的结构. Ding 等^[17, 18] 用 B3LYP/cc-pVDZ 方法研究了 SiC₇, SiC₉ 线状团簇的结构和振动光谱. 文献 [19] 应用 B3LYP/6-31G* 方法对 Si₂C_{m-2} (m = 4—15) 团簇的结构和稳定性进行了系统的理论研究, 得到了 Si₂C_{m-2} (m = 4—15) 团簇的基态结构, 弄清了 m = 4—15 范围内 Si₂C_{m-2} 团簇的幻数规律. 尽管已经有许多文献报道了 SiC 二元团簇, 但对其多

* 国家自然科学基金(批准号: 10674114)资助的课题.

† E-mail: libingnc@qq.com

‡ 通讯联系人. E-mail: shengyong69@163.com

原子系统研究少见报道,为了进一步探讨 SiC 二元团簇的稳定性规律,本文用密度泛函理论的 B3LYP/6-31G* 方法对 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇的结构与性质进行了深入探讨,既有助于对 SiC 二元团簇的进一步研究,同时也有助于对 Si 材料中掺杂 C 的团簇结构、性质以及它们的形成机理提供理论参考。

2. 研究方法

首先用 Gview 软件设计出所有可能的团簇模型作为初始结构,综合考虑计算量和精度,采用了密度泛函理论中的杂化密度泛函 B3LYP(由 Becke 建议的杂化交换函数和 Lee-Yang-Parr 相关函数组成)^[20,21]方法,收敛精度为 10^{-6} a. u.,在 6-31G* 基组水平上用 Gaussian 03 程序对 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇的结构进行了优化。对最稳定结构的振动特性、成键特性和电荷特性等进行了计算。在进行团簇几何结构优化和电子结构计算时未加对称性限制。

3. 结果与讨论

优化后 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇的各种所有可能结构,限于篇幅,本文在图 1 中只给出各团簇的最稳定结构,深色球代表 C 原子,浅色代表 Si 原子。表 1

给出了 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇基态分子的对称性,键长和自旋多重度。由文献[14]得到 SiC 二元团簇的实验数据:C-C 原子间距 1.312\AA ; C-Si 原子间距 1.731\AA ; Si-Si 原子间距 2.246\AA 。本文对 Si_2 , SiC 和 C_2 二聚体作了几何优化和频率分析。得到 Si_2 二聚体的 Si-Si 键长为 2.287\AA , SiC 二聚体的 Si-C 键长为 1.724\AA , C_2 二聚体的 C-C 键长为 1.311\AA 。这三组数据与试验数据符合得较好,说明我们选用的方法比较合适。

3.1. 几何构型

3.1.1. Si_mC_n ($m+n=2$) 团簇

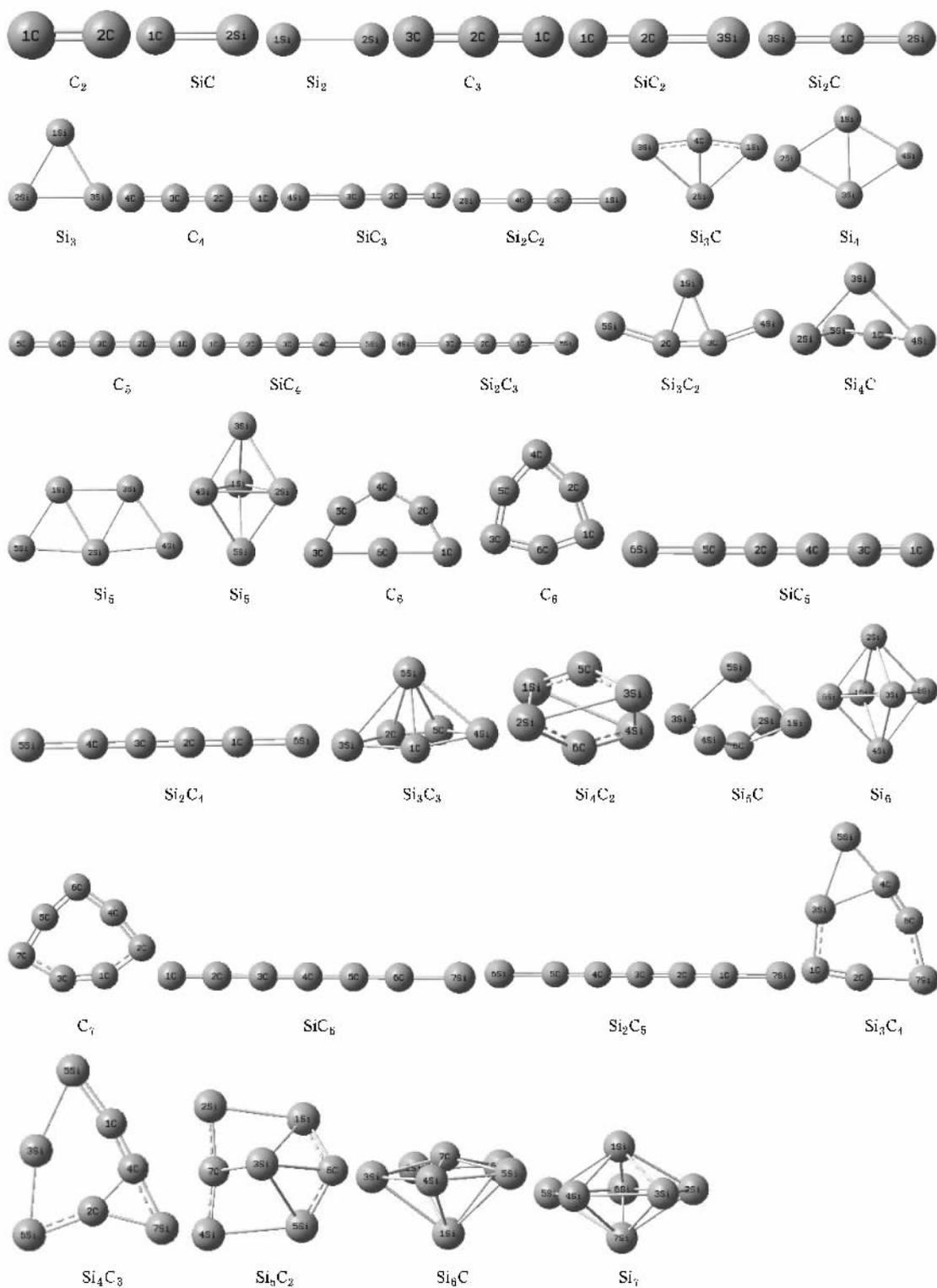
从图 1 可知, Si_2 是线性结构属于 $D_{\infty h}$ 群,优化平衡结构的键长为 2.287\AA ,这与得到的实验值 2.246\AA 一致。 Si_2 自旋多重度为 3,振动频率为 488.1723 cm^{-1} 。SiC 团簇的自旋多重度为 3,属于 $C_{\infty v}$ 点群,优化平衡结构的键长为 1.724\AA ,这与实验值 1.731\AA 符合,其振动频率为 971.2357 cm^{-1} 。同理 C_2 最稳定结构与 Si_2 的最稳定结构相同,属于 $D_{\infty h}$ 点群,其自旋多重度也为 3,但由于 C-C 的键能强于 Si-Si 的键能,且碳碳原子之间常为双键,而 Si-Si 键则常为单键。 C_2 双键的键长为 1.311\AA ,与得到的试验值 1.312\AA 相同,其振动频率为 1702.4311 cm^{-1} 。

表 1 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇基态分子的对称性,键长和自旋多重度

团簇	对称性	类型	键长/ \AA	类型	键长/ \AA	多重度
Si_2	$D_{\infty h}$	Si-Si	2.287			3
SiC	$C_{\infty v}$	Si-C	1.724			3
C_2	$D_{\infty h}$	C-C	1.311			3
Si_3	D_{3h}	Si-Si	2.300			3
Si_2C	$D_{\infty h}$	Si-C	1.699			1
SiC_2	$C_{\infty v}$	C1-C2	1.290	Si3-C2	1.700	1
C_3	$D_{\infty h}$	C-C	1.297			1
Si_4	D_{2h}	Si1-Si3	2.430	Si-Si	2.330	1
Si_3C	C_{2v}	C4-Si1(Si3)	1.766	Si2-Si1(Si3)	2.455	1
		Si2-C4	1.949			
Si_2C_2	$D_{\infty h}$	Si1(Si2)-C3(C4)	1.744	C3-C4	1.281	3
SiC_3	$C_{\infty v}$	Si4-C3	1.735	C2-C3	1.292	3
		C1-C2	1.313			
C_4	$D_{\infty h}$	C1(C4)-C2(C3)	1.315	C2-C3	1.294	3
Si_5	C_{2v}	Si2-Si4(Si5)	2.421	Si2-Si3(Si1)	2.350	1
		Si3(Si1)-Si4(Si5)	2.255			
Si_5	D_{3h}	Si5-Si4(Si1, Si2)	2.432	Si3-Si4(Si1, Si2)	2.432	1
		Si1-Si3(Si4)	2.472			
Si_4C	C_1	C1-Si3(Si4)	1.779	Si3-Si4	2.398	1
		Si2-Si3	2.334	Si2-Si5	2.398	
Si_3C_2	C_{2v}	Si1-C2(C3)	1.941	C2-C3	1.368	1

续表 1

团簇	对称性	类型	键长/Å	类型	键长/Å	多重度
Si ₂ C ₃	<i>D_{∞h}</i>	C2(C3)-Si4(Si5)	1.726			
		Si3(Si4)-C1(C3)	1.692	C1(C3)-C2	1.293	3
SiC ₄	<i>C_{∞v}</i>	C1-C2	1.284	C2-C3	1.302	1
		C3-C4	1.278	C4-Si5	1.700	
C ₅	<i>D_{∞h}</i>	C1(C5)-C2(C4)	1.292	C3-C2(C4)	1.287	1
Si ₆	<i>C₁</i>	Si2(Si4)-Si1(Si3)	2.531	Si2-Si6	2.522	3
		Si2-Si3	2.529	Si2(Si4)-Si6(Si5)	2.538	
		Si1-Si2	2.370	Si1-Si6	2.375	
		Si3-Si6	2.374	Si3-Si5	2.371	
		Si4-Si1	2.528	Si4-Si6	2.525	
Si ₅ C	<i>C₂</i>	C5-Si4(Si2)	1.853	C5-Si1	1.954	1
		Si5-Si3(Si1)	2.395	Si5-Si4(Si2)	2.570	
Si ₄ C ₂	<i>C₁</i>	C5-Si1	1.808	C5-Si3	1.807	1
		C6-Si4(Si2)	1.808	Si1(Si3)-Si2	2.601	
		Si1-Si4	2.608	Si4-Si3	2.605	
Si ₃ C ₃	<i>C₁</i>	Si6-C1	2.069	Si6-C5	2.128	1
		Si6-C2	2.129	Si6-Si3(Si4)	2.591	
		C1-Si4(Si3)	1.870	Si3(Si4)-C2(C5)	1.892	
		C2-C5	1.318			
Si ₂ C ₄	<i>D_{∞h}</i>	Si6(Si5)-C1(C4)	1.729	C1(C4)-C2(C3)	1.279	3
		C2-C3	1.300			
SiC ₅	<i>C_{∞v}</i>	C1-C3	1.301	C3-C4	1.292	3
		C4-C2	1.287	C2-C5	1.283	
		Si6-C5	1.727			
C ₆	<i>C_{2v}</i>	C6-C1(C3)	1.328	C1(C3)-C2(C5)	1.328	1
		C4-C5(C2)	1.328			
Si ₇	<i>D_{5h}</i>	Si1-Si2(Si3, Si4)	2.488	Si1-Si3(Si6)	2.488	1
		Si7-Si2(Si3, Si4)	2.488	Si7-Si3(Si6)	2.488	
		Si2(Si5)-Si3(Si4)	2.504	Si6-Si3(Si2)	2.504	
		Si4-Si3	2.504			
Si ₆ C	<i>C_{5v}</i>	Si1-Si2(Si3, Si4)	2.622	Si1-Si3(Si6)	2.622	1
		C7-Si2(Si3, Si4)	2.061	C7-Si3(Si6)	2.061	
		Si2(Si5)-Si3(Si4)	2.362	Si6-Si3(Si2)	2.362	
		Si4-Si3	2.362			
Si ₅ C ₂	<i>C_s</i>	C6-Si1(Si5)	1.769	C7-Si2(Si4)	1.758	1
		Si3-Si5(Si1)	2.563	Si1(Si5)-Si2(Si4)	2.526	
Si ₄ C ₃	<i>C_s</i>	Si5-C1	1.737	Si5-Si3	2.351	1
		Si6-C2	1.804	Si7-C2	1.887	
		Si7-C4	1.766	C2-C4	1.557	
		C1-C4	1.341	Si6-Si3	2.259	
Si ₃ C ₄	<i>C_s</i>	Si5-Si3	2.278	Si5-C4	1.826	1
		C1-Si3	1.798	C1-C2	1.281	
		Si7-C6	1.807	Si7-C2	1.884	
		C4-C6	1.283	C4-Si3	2.042	
Si ₂ C ₅	<i>D_{∞h}</i>	Si7(Si6)-C1(C5)	1.698	C1(C5)-C2(C4)	1.289	1
		C3-C2(C4)	1.284			
SiC ₆	<i>C_{∞v}</i>	Si7-C6	1.704	C1-C2	1.286	1
		C2-C3	1.300	C3-C4	1.268	
		C4-C5	1.292	C5-C6	1.280	
C ₇	<i>C_s</i>	C6-C4(C5)	1.328	C4(C5)-C2(C7)	1.347	1
		C3-C7	1.402	C1-C2	1.401	
		C1-C3	1.267			

图 1 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇的稳定结构示意图

3.1.2. Si_mC_n ($m+n=3$) 团簇

优化得到的 Si_mC_n ($m+n=3$) 团簇均为平面结构, 其中 C_3 , SiC_2 和 Si_2C 为线性结构, 自旋多重度均为 1, 且碳碳和碳硅键均为双键. C_3 团簇属于 $D_{\infty h}$

群, 优化平衡结构的键长为 1.297 \AA , 其振动频率均为正值, 说明该结构为稳定结构, 且最强振动频率为 $2164.3373 \text{ cm}^{-1}$. SiC_2 团簇属于 $C_{\infty v}$ 点群, 相当于是在 C_2 团簇的增加了—个 Si 原子, 平衡结构的碳硅

双键键长为 1.290 Å, 碳碳双键的键长为 1.700 Å, 最强振动频率为 1930.2750 cm^{-1} . Si_2C 则与 SiC_2 的形成机理不同, Si_2C 相当于是在 SiC 团簇的 C 原子上加上一个 Si 原子, 而不是在 Si_2 团簇的基础加上一个 C 原子, 这主要是由于 C-C 键的键能大于 Si-C 键和 Si-Si 键的键能. Si_2C 团簇属于 $D_{\infty h}$ 群, 平衡结构的 Si-C 双键的键长为 1.699 Å, 最强的振动频率为 1396.1103 cm^{-1} . Si_3 团簇与其他三种团簇的结构有所不同, 其结构属于 D_{3h} 点群, 为正三角形结构, 而不像 Si_mC_n ($m+n=3$) 团簇中其他团簇为线性结构, 优化平衡结构的 Si-Si 单键的键长为 2.330 Å.

3.1.3. Si_mC_n ($m+n=4$) 团簇

优化得到的 Si_mC_n ($m+n=4$) 团簇均为平面结构, 其中 Si_2C_2 , SiC_3 和 C_4 均为线性结构, 并且除这三种团簇的自旋多重度为 3 以外, 其他团簇的自旋多重度均为 1. Si_4 团簇属于 D_{2h} 群, 相当于在 Si_3 团簇的基础上增加一个对称的 Si 原子, 键长变为 2.330 Å, 这与文献 [22] 所报道的结构相符合. Si_3C 团簇属于 C_{2v} 点群, 与 Si_4 的四边形结构相似, 相当于 C 原子取代了 Si 原子. C_4 和 Si_2C_2 属于 $D_{\infty h}$ 群. SiC_3 和 Si_2C_2 团簇的线性结构相当于 C_3 和 C_2 团簇的端部添加 Si 原子得到的.

3.1.4. Si_mC_n ($m+n=5$) 团簇

与前面几种团簇相同, 优化得到的 Si_mC_n ($m+n=5$) 团簇除 Si_5 均为平面结构, Si_5 团簇有两种比较稳定的结构, 如图所示, 前一种为平面结构, 属于 C_{2v} 点群, 后一种为 D_{3h} 点群, 为三维立体结构, 这一结构与文献 [22] 中得到的 Si_5 团簇的结构相同, 前者比后者的能量低 0.016 eV. 两者的能量差别很小, 可以将这两种团簇都认为是比较稳定的结构. Si_4C 团簇属于 C_1 点群, 其空间结构可以看成是由 Si_5 的 D_{3h} 点群构型变形得到的. 与文献 [14] 报道的 C_{2v} 点群的平面扇形结构不同, 经过计算发现 C_{2v} 点群的平面结构比 C_1 点群的空间结构高 0.641 eV, 所以我们认为 C_1 点群的空间结构才是最稳定的结构. Si_3C_2 属于 C_{2v} 点群, 和 Si_5 的 C_{2v} 点群相同都是扇形平面结构, 由于 Si-C 键要强于 Si-Si 键, 所以两个 C 原子位于团簇的中央位置. 对于 Si_2C_3 和 SiC_4 这两种富 C 团簇来说, 由于 C-C 键较强, 它们表现出较强的纯碳团簇的性能. Si_2C_3 和 SiC_4 均为与 C_5 相类似的线性结构, 可以看成是 Si 原子取代 C_5 团簇边

缘的 C 原子得到. SiC_4 团簇的线性结构与文献 [16] 所报道的结构相同, 本文得到的键长 (1.284 Å, 1.302 Å, 1.278 Å, 1.700 Å) 与文献报道的实验值 (1.274 Å, 1.30 Å, 1.28 Å, 1.682 Å) 非常接近, 进一步说明了我们选用的方法比较合适.

3.1.5. Si_mC_n ($m+n=6$) 团簇

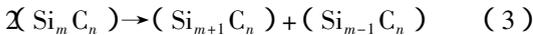
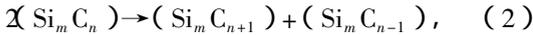
随着 Si 原子的不断增加, 富 Si 团簇逐渐由平面结构转变为三维空间结构, Si_6 团簇属于 C_1 点群, 其结构是由正八面体变形而来, 为类八面体结构. Si_5C 和 Si_4C_2 团簇则是由 C 原子取代 Si_6 团簇的顶部 Si 原子得到. 并且 Si_4C_2 团簇属于 C_1 点群, 与文献 [15] 报道的 C_{2v} 点群不同, 经过计算发现 C_{2v} 点群的 Si_4C_2 团簇存在虚频, 并不是稳定的结构. Si_3C_3 属于 C_1 点群, 其结构由五棱锥结构的 Si_6 团簇 Si 原子被 C 原子取代变形而来. 随着 C 原子的不断增加, C_6 不再像前面几种纯 C 团簇为线性结构, 其结构为两种不同的平面环状结构^[3-5], 均属于 C_{2v} 点群, SiC_5 和 Si_2C_4 两种团簇均为线性结构, 可以看成是分别由 C_5 和 C_4 团簇的端部添加 Si 原子得到的. Si_2C_4 团簇的线性结构与文献 [15, 19] 所报道的结构相同, 本文得到的键长 (1.729 Å, 1.279 Å, 1.300 Å) 比文献 [19] 报道的键长 (1.69 Å, 1.27 Å, 1.29 Å) 略长.

3.1.6. Si_mC_n ($m+n=7$) 团簇

对于 Si_mC_n ($m+n=7$) 团簇而言, 随着 C 原子的不断增加, 团簇由富硅性转变为富碳性, 其空间结构也由三维空间结构转变为平面结构和线性结构. Si_7 , Si_6C 和 Si_5C_2 团簇为三维空间结构. Si_7 团簇属于 D_{5h} 点群, 其结构为双五棱锥型. Si_6C 团簇是由一个 C 原子取代五棱锥顶部的 Si 原子而来, 其属于 C_{5v} 点群. Si_5C_2 逐步摆脱了 Si_7 团簇的框架, 属于 C_s 点群. Si_4C_3 和 Si_3C_4 团簇为平面结构, 均属于 C_s 点群, 所得到的优化结构与文献 [23] 相符合. 对于富 C 团簇而言, Si_2C_5 和 SiC_6 团簇为线性结构, 可以看成是分别由 C_5 和 C_6 团簇的端部添加 Si 原子得到的. SiC_6 团簇的线性结构与文献 [16] 所报道的结构相同, 本文得到的键长 (1.286 Å, 1.300 Å, 1.268 Å, 1.292 Å, 1.280 Å, 1.704 Å) 比该文献报道的键长 (1.284 Å, 1.297 Å, 1.264 Å, 1.290 Å, 1.276 Å, 1.699 Å) 略长. 同时与该文献报道的实验值 (1.277 Å, 1.300 Å, 1.256 Å, 1.29 Å, 1.282 Å, 1.689 Å) 非常接近. C_7 团簇与 C_6 团簇类似, 同样为环状结构, 属于 C_s 点群.

3.2. 团簇的稳定性

为了进一步研究 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇的稳定性, 我们对该团簇的平均键能 (E_b) 和二阶差分能 ($\Delta_2 E$) 进行计算, 我们考虑如下化学反应的能量变化:



定义(1)式的能量变化为 $E_b = [E(\text{Si}_m\text{C}_n) - mE(\text{Si}) - nE(\text{C})] / (m+n)$, 即团簇的平均键能(2)式表示 C 原子数目 n 发生变化时的能量变化 $\Delta_2 E_n = E_{n+1} + E_{n-1} - 2E_n$. (3) 式与(2)式类似, 表示 Si 原子数目 m 变化时的能量变化 $\Delta_2 E_m = E_{m+1} + E_{m-1} - 2E_m$. 这两个定义式均表示 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇能量的二阶差分值.

图 2 中列出了 (m, n) 与平均键能 (E_b) 的关系. 从图中可以看出, 对于 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇来说, 原子数相同的情况下, 平均原子键能随着 C 原子的增加而增加, 这就进一步指出, C-C 键的键能比 Si-Si 键的键能要强. 随着 C 原子增加, Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇也逐渐由立体结构转变为线性结构, 与文献 [16—19] 报道的 SiC_4 , SiC_6 , SiC_7 , SiC_9 和 Si_2C_n ($n \leq 11$) 的线性结构一致. 富 C 的 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇比富 Si 的稳定性要强.

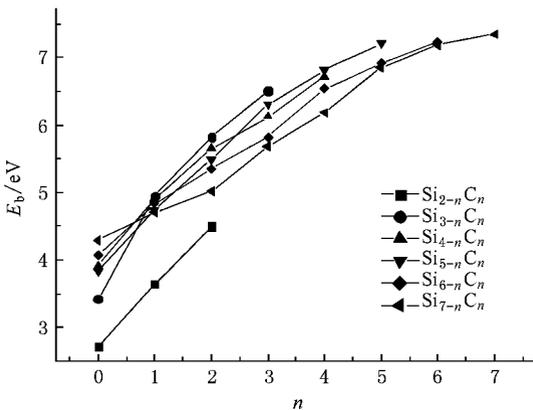


图 2 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇的平均结合能 E_b 随团簇尺寸的变化

能量二阶差分 $\Delta_2 E$ 是反映团簇稳定性的一个很敏感的物理量, 能量二阶差分值越大, 说明团簇的稳定性越高. 为此我们计算了 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团

簇的能量二阶差分, 为了研究增加 C 原子和增加 Si 原子对团簇稳定性的影响, 分别计算增加 C 原子的 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇的能量二阶差分能 $\Delta_2 E_n$ 和增加 Si 原子的二阶差分能 $\Delta_2 E_m$. 由图 3 和表 2 可知, C_3 , C_5 , SiC_2 , SiC_4 , Si_2C , Si_2C_3 , Si_3C , Si_3C_2 , Si_4C_2 及 Si_5C 团簇的能量二阶差分 $\Delta_2 E_n$ 均为正值, 这就意味着这些团簇的稳定性较高, 并且对于 C_n , SiC_n 和 Si_2C_n 团簇表现出明显的“奇-偶”振荡和“幻数”效应, 团簇的原子数为奇数性要比偶数时的稳定性高.

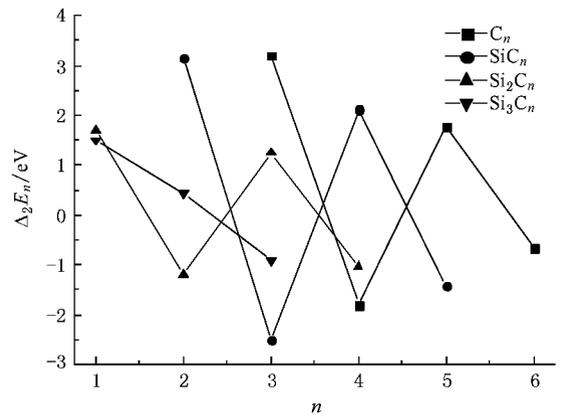


图 3 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇的二阶差分能 $\Delta_2 E_n$ 随 C 的原子的变化

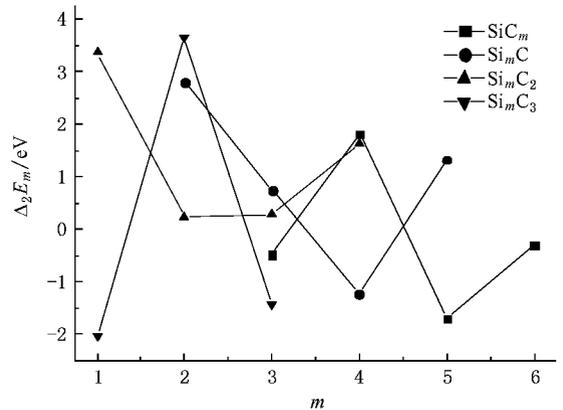


图 4 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇的二阶差分能 $\Delta_2 E_m$ 随 Si 的原子的变化

表 2 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇二阶差分能

团簇	$\Delta_2 E_m$	团簇	$\Delta_2 E_n$
SiC_4	2.001	Si_4C	-0.359
Si_2C_4	1.165	Si_4C_2	0.789
SiC_5	-1.039	Si_5C	3.665

同理由图 4 和表 2 可知, Si_4 , Si_2C , Si_3C , Si_5C , SiC_2 , Si_2C_2 , Si_3C_2 , Si_4C_2 , Si_2C_3 , SiC_4 , Si_2C_4 团簇的二阶差分 $\Delta_2 E_m$ 也均为正值, 说明这些团簇的稳定性较高. 但没有表现出明显的“奇-偶”振荡和“幻数”效应. 将 $\Delta_2 E_m$ 为正值和 $\Delta_2 E_n$ 为正值团簇结合起来, 发现 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇中, Si_2C , Si_3C , Si_5C , SiC_2 , Si_3C_2 , Si_4C_2 和 SiC_4 团簇在增加 C 原子和 Si 原子的变化中, 其二阶差分能均为正值, 说明这些团簇的稳定性要大于 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 中的其他团簇. 即这些团簇是 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇中最稳定的几种团簇.

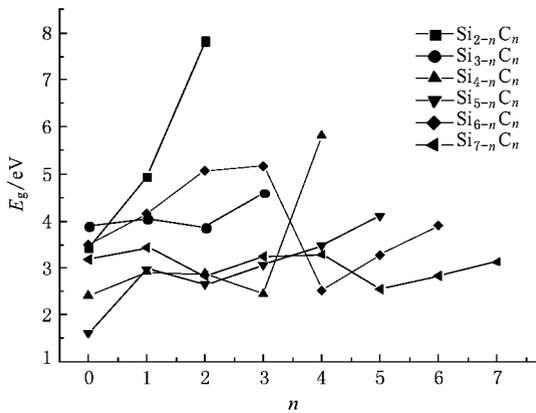


图 5 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇的 HOMO-LUMO 的能隙

3.3. HOMO-LUMO 能隙

我们知道 HOMO 与 LUMO 之间的能隙 E_g 的大小反映了电子从 HOMO 向 LUMO 发生跃迁的能力, 能隙越大表示激发电子到未占据态就越困难, 即实现费米能级和占据态的交叉越困难, 团簇越稳定. 这在一定程度上代表了团簇分子参与化学反应的能力. 由图 5 可以看出, Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇中 C_n 的能隙要大于 Si_n 的能隙, 但两者的差值逐渐变小,

并且当 $n=7$ 时 Si_7 的能隙要比 C_7 的能隙大, 这说明随着原子数的增加, 团簇的性能逐渐与块体材料的性能接近. 由于掺杂 C 原子和 Si 原子, SiC 混合团簇并没有表现出“奇-偶”振荡和“幻数”效应. Si_2C , Si_3C , Si_5C , SiC_2 , Si_3C_2 , Si_4C_2 和 SiC_4 团簇的能隙都比较大, 说明这些团簇比较稳定, 与图 2, 图 3 和表 2 得到的结果一致.

4. 结 论

本文应用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法, 在 6-31G* 基组的水平上对 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇的几何构型, 平均结合能 (E_b), 二阶能量差分 ($\Delta_2 E$) 和能隙 (E_g) 等进行了详细地讨论. 结果表明:

1. 随着原子个数的增加, SiC 二元团簇的结构由线性转变为平面, 再转变为三维立体结构, 但原子数小于 5 时, 除 Si_5 和 Si_4C 外其他所有的团簇都是平面结构; $n \geq 6$ 时 C_n 由线性结构转变为平面环状结构; SiC_n 和 Si_2C_n 团簇的结构均为线性结构, 分别属于 $C_{\infty v}$ 和 $D_{\infty h}$ 点群. 可以看成是在 C_n 团簇的基础上添加 Si 原子变化而来.

2. 通过的 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇的平均结合能计算可知, C-C 键的键能比 Si-Si 键的键能要强, 随着 C 原子增加, Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇的平均单点能不断增加, 说明富 C 的 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇比富 Si 的稳定性要强. 对 Si_n 团簇掺杂 C 原子可以提高团簇的稳定性.

3. 团簇的二阶差分能和能隙表明, C_n , SiC_n 和 Si_2C_n 团簇表现出明显的“奇-偶”振荡和“幻数”效应, Si_2C , Si_3C , Si_5C , SiC_2 , Si_3C_2 , Si_4C_2 和 SiC_4 团簇稳定性要大于 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 中的其他团簇, 为 Si_mC_n ($m+n \leq 7$) 团簇中最稳定的几种团簇.

[1] Liu Y Z, Luo C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 592 (in Chinese) [刘玉真、罗成林 2004 物理学报 **53** 592]
 [2] Wang J, Wang S Q 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2854 (in Chinese) [王 坚、王邵青 2003 物理学报 **52** 2854]
 [3] Raghavachari K, Binkley J S 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 2191
 [4] Shen L N, Graham W R M 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 5115
 [5] Arnold D W, Bradforth S E, Kitsopoulos T N et al 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 8753

[6] Li S, Van Zee R J, Weltner W Jr et al 1995 *Chem. Phys. Lett.* **243** 275
 [7] Raghavachari K, Rohlifing C M 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 3670
 [8] Adamowicz L 1991 *Chem. Phys. Lett.* **185** 244
 [9] Rohlifing C M, Raghavachari K 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 2114
 [10] Fye J L, Jarrold M F 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 1836
 [11] Nakajima A, Taguwa T, Nakao K et al 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 2050

- [12] Pellarin M , Ray C , Melinon P , Lerne J , Vialle J L , Kegelien P , Perez A , Broyer M 1997 *Chem. Phys. Lett.* **277** 96
- [13] Pellarin M , Ray C , Lerne J *et al* 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 6927
- [14] Yadav P S , Yadav P K , Agrawal S *et al* 2006 *J. Phys. : Condens Matter* **18** 7085
- [15] Froudakis G , Zdetsis A , Mühlhäuser M *et al* 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6790
- [16] Gordon V D , Nathan E S , Apponi A J *et al* 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 5311
- [17] Ding X D , Wang S L , Rittby C M L *et al* 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 3712
- [18] Ding X D , Wang S L , Rittby C M L , Graham W R M 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 11214
- [19] Jiang Z Y , Xu X H , Wu H S *et al* 2003 *Chinese J. Struct. Chem.* **22** 459 (in Chinese) [姜振益、许小红、武海顺等 2003 结构化学 **22** 459]
- [20] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [21] Lee C , Yang W , Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [22] Zhao G F , Sun J M , Liu X *et al* 2008 *J. Mol. Struct. : Theochem* **851** 348
- [23] Bertolus M , Finocchi F , Millié P 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 4333

Density functional theory study of Si_mC_n ($m+n \leq 7$) clusters^{*}

Li Bing¹† Yang Chuan-Lu²) Qi Kai-Tian¹) Zhang Yan¹) Sheng Yong¹‡

1 \times College of Material Science and Engineering , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)

2 \times College of Physics and Electronics , Ludong University , Yangtai 264025 , China)

(Received 15 July 2008 ; revised manuscript received 22 September 2008)

Abstract

Possible geometrical structures and relative stability of Si_mC_n ($m+n \leq 7$) clusters are studied by using the hybrid density functional theory (B3LYP) with 6-31G * basis sets in this article. For the most stable isomers of Si_mC_n ($m+n \leq 7$) clusters , the binding energy per atom (E_b) , second difference in energy ($\Delta_2 E$) and HOMO-LUMO gaps (E_g) *et al.* are analyzed. The calculated results show that : with increasing of the number of atoms the structure of SiC binary clusters transform linear into planar , and then into a three-dimensional structure. When the atomic number is less than 5 , all clusters have planer structure except for Si_5 and Si_4C . With the increase of C atom , the average binding energy of Si_mC_n ($m+n \leq 7$) clusters increases , which means that clusters of “ rich C ” are more stable than clusters of “ rich Si ” , and Si_n clusters with C doping can increase the stability. C_n , SiC_n and Si_2C_n clusters show clearly “ odd-even ” oscillation and the “ magic number ” effect , and Si_2C , Si_3C , Si_5C , SiC_2 , Si_3C_2 , Si_4C_2 and SiC_4 clusters are more stable than other clusters.

Keywords : Si_mC_n ($m+n \leq 7$) clusters , density functional theory , structure and properties

PACC : 3640 , 3640B , 3120A

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674114)

† E-mail : libingnc@qq.com

‡ Corresponding author : E-mail : shengyong69@163.com