

第一性原理研究一维 SiO_2 纳米 材料的结构和性质^{*}

徐 灿^{1,2,†} 曹 娟¹⁾ 高晨阳¹⁾

1) 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

2) 兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

(2005 年 10 月 13 日收到, 2006 年 1 月 15 日收到修改稿)

运用密度泛函理论, 在 6-31G(d) 基组水平上, 对二元环组成的 SiO_2 单链、双链纳米线和三元环组成的纳米管进行几何优化, 并对其结合能、电子结构和振动频率进行计算. 结果表明, 平均结合能和能隙均随着 SiO_2 单元的增加单调变化. 红外光谱的分析发现, 径向和切向的振动频率与强度随着长度的变化有明显的移动. 径向的振动频率向高频端移动, 而切向的振动频率则向低频端移动, 即 SiO_2 纳米材料中存在量子尺寸效应和各向异性现象.

关键词: SiO_2 纳米材料, 能隙, 振动光谱, 尺寸效应

PACC: 7115M, 3640C, 6146

1. 引 言

纳米材料具有不同于体材料和单个分子的独特性质. 如纳米微粒中的尺寸效应和各向异性现象在实验和理论上都有研究^[1-4]. Zi 等^[2]发现纳米晶体中, 拉曼频移与颗粒尺寸的关系满足 $\Delta\omega = -A(\alpha/L)^2$. 磁性纳米团簇通常表现出磁性各向异性现象^[3]. 由于纳米材料的独特性能使其在信息产业、生物医学、光电器件等领域中有着广泛的应用.

SiO_2 是玻璃、催化剂以及以硅为主的微电子器件和光纤的重要组成部分, 在电子和光学器件上有着基本和潜在的应用, 近年来在科学界引起了广泛的关注, 已逐渐成为一维纳米材料重要的候选者. SiO_2 纳米管或纳米线已经在实验上被激光烧蚀、溶胶-凝胶等各种方法所合成^[5-7]. Yu 等^[5]用激光烧蚀的方法合成了直径大约 15 nm、长度达到 100 μm 的 SiO_2 纳米线, 从中发现合成的 SiO_2 纳米线发射出稳定高亮度的蓝光. 最近对 SiO_2 纳米颗粒的复合物和中孔 SiO_2 量子尺寸效应的研究主要是其光致发光特性^[8]. 因为 SiO_2 较强的亲水性, 实验上制备的

SiO_2 纳米材料表面常伴随着水分子的存在, 使得材料的物理特性发生改变. 带有水的团簇和溶质分子是理解氢键、质子和氢原子的运动以及分子结构和动力学性质间相互影响的理想模型. 实验和理论上都研究过 SiO_2 与水的反应^[9-11].

2. 几何结构与计算方法

大量实验研究^[12, 13]表明, 在纳米尺度的 SiO_2 颗粒中较易形成二元环(2MR)、三元环(3MR)、四元环(4MR)等小的硅氧环状结构. 理论上对 SiO_2 中小的环状结构也有大量研究^[14]. 本文主要研究中间为 2MR 两端 Si 原子与羟基连接的链状结构(1NLW)以及由平面 3MR 组成的纳米管状结构(3NTW), 并与文献中所提出的两端为硅氧双键($\text{Si}=\text{O}$)的 SiO_2 单链(1NL)和双链结构(2NL)相对比^[15, 16]. 分析研究了 SiO_2 链状和管状结构的结合能、能隙和振动光谱与尺寸的依赖关系. 图 1 为 4 种系列优化后的结构图, 我们选取硅原子数 $N=12$ 的结构作为代表. 所计算的 4 种结构直径的平均值如表 1 所列.

^{*} 兰州大学留校博士研究启动基金和兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室基金资助的课题.

[†] E-mail: xcuzhu@yahoo.com

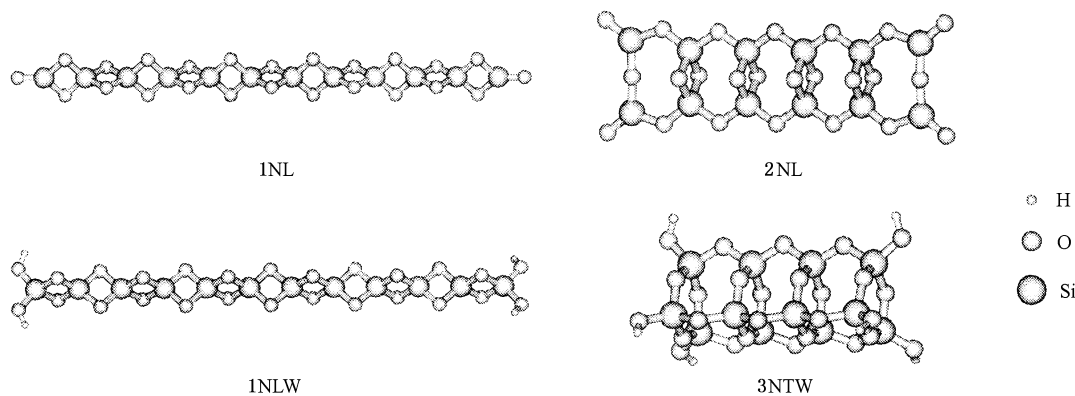


图 1 12 个 SiO₂ 单元组成的纳米线和纳米管的优化结构

表 1 纳米线和纳米管的直径

	1NL	2NL	1NLW	3NTW
直径/nm	0.478	0.659	0.478	0.758

初始结构首先用半经验方法优化,然后进一步用 RB3LYP/6-31G(d) 优化结构和计算频率.在 RB3LYP 方法中,交换能以 Beck 形式^[17]表示,相关能以 LYP 形式^[18]表示.频率计算表明,所有优化结构的频率均为正值,即找到了结构势能面的局域极小值.结合能是通过 SiO₂ 纳米线或纳米管的总能量与相应基态单分子总能量的差值计算得到的.三重态的硅原子和氧分子与单态的氢分子的能量均用基组 6-31G(d) 计算,全部计算均采用 Gaussian 03 程序^[19].

3. 结果及讨论

3.1. 平均结合能

首先通过研究 SiO₂ 链状和管状结构的平均结合能分析了它们的相对稳定性.如图 2 所示,1NL 和 2NL 随着 SiO₂ 单元数 n 的增加平均结合能变小,稳定性增加.两端为羟基的结构则相反,随着 n 的增加平均结合能逐渐变大,稳定性相对降低.1NLW 和 3NTW 因为形成完全配位饱和的 SiO₂ 纳米结构,虽然随着 n 的增加稳定性相对降低,但仍然比两端为 Si=O 的结构稳定.说明链状中端上的 Si=O 是反应活性较强的区域,与文献 16 对 (SiO₂)_n 最高占据轨道和最低未占据轨道的分析结果相一致.3MR 的管状结构比所有的链状结构要稳定,主要是因为管状结构中形成了非常稳定的硅氧四面体形式,稳定

性大大提高.所有系列的平均结合能均随着 SiO₂ 单元数 n 的增加单调变化,并逐渐趋于收敛.根据图 2 中曲线的模拟结果,1NL, 2NL, 1NLW 和 3NTW 的平均结合能在无限长时分别收敛于 -10.51, -10.74, -10.98 和 -12.07 eV.从收敛数值也可以看出长度较长的 3MR 管状结构具有特殊的稳定性.

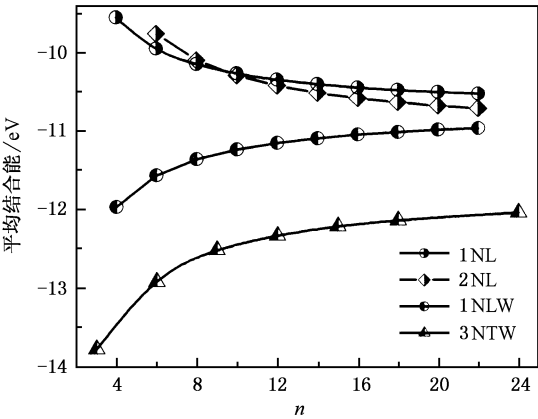


图 2 平均结合能与 SiO₂ 单元数 n 的关系

3.2. 能 隙

为了研究电子结构和反应活性,计算了这些链状和管状结构的 SiO₂ 最高占据轨道和最低未占据轨道之间的能隙 E_g .图 3(a) 是 4 种结构的能隙随 SiO₂ 单元数 n 的变化关系.与平均结合能的变化趋势相一致,能隙随 n 的增加也是单调变化,且变化幅度越来越小.总之,完全配位饱和的 SiO₂ 链状和管状结构的能隙大于两端是 Si=O 链状的能隙.3NTW 的能隙最大,在 8.0—8.5 eV 之间,其次为 1NLW.从图 3(a) 中还可以看出,1NLW 和 3NTW 的能隙中尺寸效应的依赖关系比较明显.当 $n > 14$

时,1NL 和 2NL 的能隙变化幅度很小,能隙趋于常数(6.45 和 5.98 eV).而两端为羟基的 1NLW 和 3NTW 的能隙在我们所计算的长度范围内仍没有趋于常数.图 3(b)是 2NL 和 1NLW 的能隙随 $1/n$ 的变化关系.从图 3(b)可以看到,能隙与 $1/n$ 呈线性关系.拟合得到的函数关系分别为

$$E_g = 5.98613 - 1.58753/n$$

$(R = 0.99842),$ (1)

$$E_g = 7.05355 + 4.73705/n$$

$(R = 0.99898).$ (2)

这里 R 为相关系数, R 越接近 1 说明曲线拟合效果越好.从图 3(b)还可以看出,随着 n 的增加 1NLW 的能隙逐渐变小,而 2NL 的能隙则相反,但变化程度都越来越小.当 SiO₂ 纳米线的长度继续增大时,能隙将不再发生变化,具有稳定的禁带宽度.由上述拟合的能隙公式可得到 2NL 和 1NLW 的禁带宽度分别为 5.98 和 7.05 eV.3NTW 的能隙则与链状结构的有所不同.从图 3(a)中可看到 3NTW 的能隙与 n 呈

线性关系,而不再是链状结构中的 $1/n$ 的关系.另外,在计算范围内能隙的变化幅度没有逐渐减小的趋势,也没有发现它具有稳定的禁带宽度.说明长度变长后链状结构的化学反应活性将不再变化,而管状结构的反应活性却变强,但仍然比链状结构的活性弱.

3.3. 红外光谱

通过计算各种结构的红外光谱分析了它们的光学性质.光谱技术是描述材料结构特性简单有效的分析工具.从晶体和非晶 SiO₂ 光谱的研究^[20-22]发现其表面存在小的硅氧环状结构,如 2MR,3MR 等.对退火后的 SiO₂ 薄膜红外振动光谱的研究^[12]发现, Si₂O₂ 环的振动峰值位于 888 和 908 cm⁻¹,其中 888 cm⁻¹ 为氧原子沿 Si—Si 键方向的振动,908 cm⁻¹ 则是氧原子垂直 Si—Si 键方向的振动.在下面的讨论中我们主要研究了 SiO₂ 链状和管状中 2MR,3MR 内的氧原子沿轴线方向和垂直轴线方向的振动,即切向和径向的振动,并发现 SiO₂ 链状和管状结构的红外频率和强度存在较强的尺寸效应和各向异性.

图 4 为 1NL 的红外光谱图($n = 3-22$),图中的谱线从上到下 n 逐渐变大.因为在波数 0—750 和 1050 cm⁻¹ 以后振动强度非常弱,所以我们选取 750—1050 cm⁻¹ 之间的光谱作为研究对象.两端 Si=O 伸缩在频率 1334cm⁻¹ 处,随着 n 的增大振动频率和强度的变化范围很小.中间的最强峰是 2MR 的氧原子沿切向的振动.从图 4 可以看到,随着 n 的增加频率明显向低频方向移动,即出现蓝移现象,

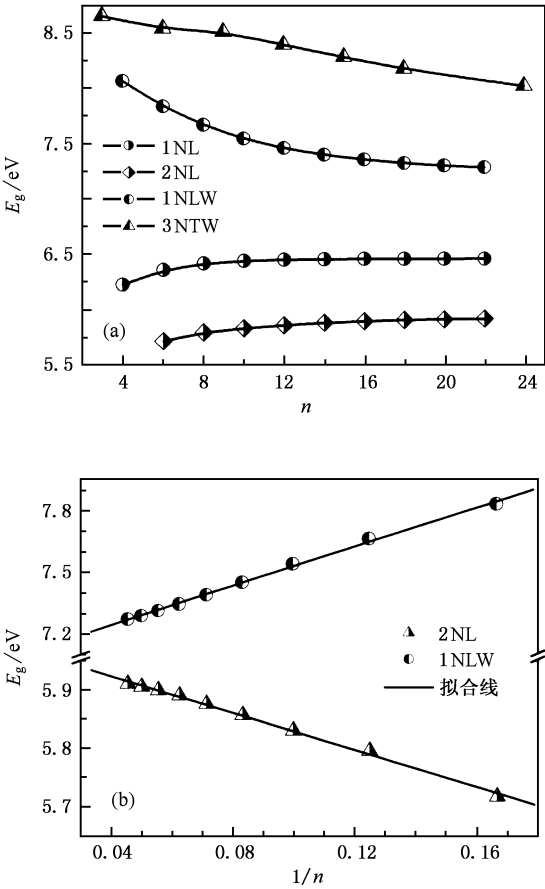


图 3 纳米线和纳米管的能隙与 SiO₂ 单元数 n 及 $1/n$ 的关系
(a)能隙 E_g 与 n 的关系 (b)能隙 E_g 与 $1/n$ 的关系

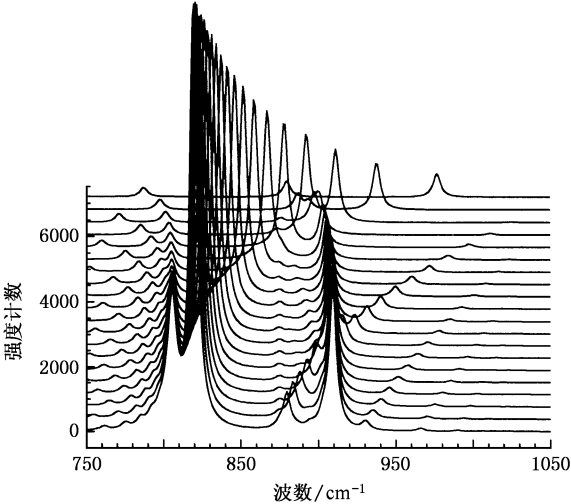


图 4 1NL 的红外光谱图

且移动幅度逐渐变小、振动强度逐渐增大.在氧原子的径向振动中,频率与强度同样存在明显的尺寸依赖关系.图 5 是 4 种结构径向振动的频率和强度随 n 的变化关系.与切向变化趋势相反,随着 n 的增大径向振动的频率则向高频方向移动,发生红移.

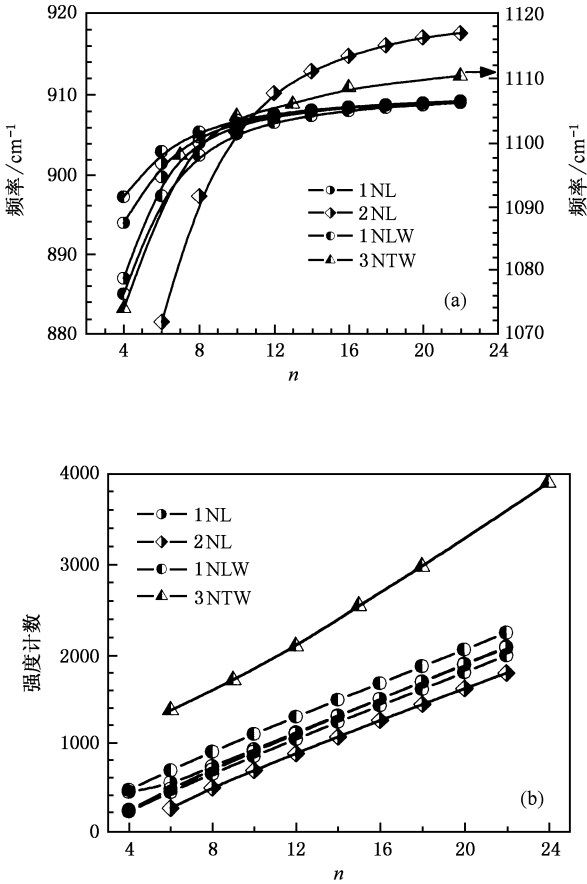


图 5 纳米线和纳米管径向振动模式的频率和强度与 SiO₂ 单元数 n 的关系 (a) 频率与 n 的关系 (b) 强度与 n 的关系

我们分析了各种结构的平均键长,发现在径向方向的平均键长随着 SiO₂ 单元的增加逐渐减小,所以键的振动频率增强.因为 1NL 和 1NLW 的中间结构是由两个互相垂直的 2MR 组成,所以面内径向的振动有两条相近的曲线,分别是在两个互相垂直方向 2MR 内的振动.当 $n > 14$ 时,1NL 和 1NLW 的径向振动频率基本相同,这说明长度增加后端上羟基对中间 2MR 的振动频率影响很小.管状中 3MR 面内的振动在 $1075\text{--}1110\text{ cm}^{-1}$,远大于 2MR 的振动区域 $880\text{--}915\text{ cm}^{-1}$,这与实验值和运用密度泛函理论计算值均比较符合^[14 20].从图 5(a)中可以看到,当

$6 \leq n \leq 18$ 时 2NL 和 3NTW 的径向振动频率变化幅度分别为 34.5 和 34.6 cm^{-1} ,而 1NL 和 1NLW 的频率变化幅度在 $5.7\text{--}10.9\text{ cm}^{-1}$ 之间,远小于 2NL 和 3NTW 的变化幅度.因此 SiO₂ 双链和 3MR 管状结构的频率依赖关系要明显强于单链结构.图 5(b)是 4 种结构的红外强度与 n 的变化关系.随着 n 的增加均呈好的线性关系.链状结构的强度随 n 的变化曲线基本是平行状态,3NTW 的曲线斜率大于链状结构的斜率,说明管状结构的强度与尺寸的依赖程度大于链状结构,而不同链状结构中红外强度对纳米结构的尺寸依赖性大致相同,但纳米材料的结构对红外强度的影响不大.

4. 结 论

运用密度泛函理论的 RB3LYP 方法,对一维 SiO₂ 纳米线和纳米管进行结构优化和频率计算,分析了它们的平均结合能、电子结构和红外光谱.平均结合能随着 n 的增加单调变化,并趋于收敛.各种结构的能隙中存在明显的尺寸效应,端上为 O—H 的链状和管状结构尺寸的依赖性大于两端为 Si=O 的链状结构.径向和切向的红外振动频率和强度均随着 n 的增加而单调变化,且径向和切向的红外频率随着尺寸的增加分别向相反的两个方向移动,径向的振动频率出现红移,而切向的振动频率则发生蓝移,亦即表明纳米体系中存在尺寸效应和各向异性现象.有限长一维 SiO₂ 材料沿径向的红外振动与长度倒数呈线性关系的特性,与碳纳米管^[23]和氮化硼纳米管^[24]的拉曼活性径向呼吸振动模式与管径倒数呈线性关系显著不同.SiO₂ 纳米管不同直径与红外振动模式的结果已在文献[25]中报道.纳米材料较普遍存在红外振动频率的蓝移,对于径向频率的红移,由于径向的平均键长随着 SiO₂ 单元的增加逐渐减小,导致键的振动频率增强,发生红移.红外光谱方面的一些计算结果可指导实验合成的 SiO₂ 纳米线和纳米管的表征.无论是它们的结合能、电子结构还是振动频率,随着 n 的增大都趋于收敛.这表明当 n 较大时, SiO₂ 纳米线和纳米管性质具有稳定性.考虑到一维 SiO₂ 纳米体系的其他特殊性质, SiO₂ 在材料应用方面将发挥重要作用.



- [1] Dick K , Dhanasekaran T , Zhang Z *et al* 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 2312
- [2] Zi J , Büscher H , Falter C *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 200
- [3] Luo H M , Wang D H , He J B *et al* 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 1919
- [4] Ding S , Liu Y L , Xiao J J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4416 (in Chinese)[丁 硕、刘玉龙、萧季驹 2005 物理学报 **54** 4416]
- [5] Yu D P , Hang Q L , Ding Y *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3076
- [6] Zhang M , Ciocan E , Bando Y *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 491
- [7] Niu J , Sha J , Zhang N *et al* 2004 *Physica E* **23** 1
- [8] Yuri D G , Lin S H , Hwang L P *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 085421
- [9] Chuang I S , Maciel G E 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 401
- [10] Du M H , Wang L L , Kolchin A *et al* 2003 *Eur. Phys. J. D* **24** 323
- [11] de Leeuw N H , Du Z , Li J *et al* 2003 *Nano Lett.* **3** 1347
- [12] Bakaev V A , Steele W A 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 9803
- [13] Uchino T , Aboshi A , Kohara S *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **69** 155409
- [14] Zhang D , Zhao M , Zhang R Q 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 18451
- [15] Bromley S T , Zwijnenburg M A , Maschmeyer T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 035502
- [16] Zhang D J , Zhang R Q 2004 *Chem. Phys. Lett.* **394** 437
- [17] Wada K , Nakashita M , Bundo M 1998 *Chem. Lett.* **1** 765
- [18] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [19] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B *et al* 2004 *Gaussian 03* (Revision C.02)(Wallingford :Gaussian Inc.)
- [20] Chiang C M , Zegarski B R , Dubois L H 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 6948
- [21] Ceresoli D , Bernasconi M , Iarlari S *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 3887
- [22] Umari P , Gonze X , Pasquarello A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 027401
- [23] Jorio A , Saito R , Hafner J H *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **86** 1118
- [24] Xiao Y , Yan X H , Cao J X *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 1526
- [25] Xu C , Cao J , Zhu L F *et al* 2006 *Acta Phys. Chim. Sin.* **22** 451 (in Chinese)[徐 灿、曹 娟、朱莉芳等 2006 物理化学学报 **22** 451]

Calculation of structure and properties of one-dimensional silica nanomaterials based on first-principle *

Xu Can^{1,2†} Cao Juan¹⁾ Gao Chen-Yang¹⁾

¹ *School of Physical Science and Technology , Lanzhou University , Lanzhou 730000 ,China)*

² *Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of Ministry of Education , Lanzhou University , Lanzhou 730000 ,China)*

(Received 13 October 2005 ; revised manuscript received 15 January 2006)

Abstract

We have studied silica single and double chain based on two-membered ring and nanotubes based on three-membered ring using the density-functional theory at 6-31G(d) level. The average binding energy , electronic structure and vibration frequency were calculated. Our calculations show that the average binding energy and energy gap monotonically change with increasing SiO₂ units. Infrared spectrum indicated that the frequency and intensity of radial and tangential vibration shift obviously. Radial vibration frequency shifts to high frequency while tangential vibration frequency shifts to low frequency showing the existence of quantum size effect and anisotropic property of vibration in SiO₂ nanomaterial.

Keywords : silica nanomaterial , energy gap , vibration spectrum , size effect

PACC : 7115M , 3640C , 6146

* Project supported by the Doctoral Scientific Research Foundation of Lanzhou University and the Foundation of Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of Ministry of Education , Lanzhou University ,China.

† E-mail : xulzu@yahoo.com