

硅离子簇的理论研究*

楚天舒[†] 张瑞勤 戴国才

(山东大学光电材料与器件研究所 济南 250100)

摘要 本文采用 MNDO 方法研究了 Si_n , Si_n^+ 和 Si_n^{2+} ($n=2-6$) 簇的原子结构, 得到了一系列稳定的簇结构, 并确定出每一类簇所对应的最佳稳定结构. 从中发现, 无论 Si_n , Si_n^+ 还是 Si_n^{2+} 簇, 都存在共同的“幻数”, 即 4, 5, 6, 然而, Si_n , Si_n^+ 和 Si_n^{2+} 对应的稳定结构一般是各不相同的. 本文的结构说明, 以往人们单纯从中性 Si_n 簇的研究去推断并解释 Si_n 离子簇的结构和性质是不恰当的, 荷电将改变原子簇的构型. 文中还指出了几个以前没有发现的稳定构型.

PACC: 3120N, 3640

1 引言

最近几年, 簇的物理和化学性质已引起人们的广泛关注, 尤其是 Si_n 簇, 其结构不同于稳定晶格和非晶硅中的特征结构——金刚石晶格, 所具有的配位数不总为 4. 实验上 Si_n 簇的化学反应速率随着簇的大小出现明显的差别, 这种变化取决于簇中原子数目的多少, 因此一些具有特定原子数目的 Si_n 簇的化学反应速率就比介于它们中间的要低几个数量级. 在硅离子簇的形成过程中, 当探测生成的硅离子簇特性时也发现, n 取某些特定的数值时, Si_n^{2+} 表现出很强的稳定性. 由此可知, 研究 Si_n 簇, 可以了解它们在化学反应中的催化特性, 理解硅晶体以及非晶硅的生长过程.

在实验方面, 人们已做过大量的工作. 1984 年 Tsong^[1] 用脉冲激光受激场蒸发形成 Si_n 离子簇, 飞行时间质谱仪测量表明, 形成的多数离子簇是 2 价的, 三种最多的离子簇是 Si_4^{2+} , Si_5^{2+} , Si_6^{2+} , 相应地 4, 5, 6 就是 Si 离子簇的“幻数”. 1985 年 Tsong^[2] 仍得出类似的结果, 但同时又发现 Si_3^+ 簇丰度也较高. 同年 Bloomfield 等人^[3] 用光致碎片法产生了离子簇, 发现最多的种类是 Si_4^+ 和 Si_5^+ . Jarrold 等^[4] 则研究了 Si_n^+ 簇在化学反应中对反应速率的影响, 发现含某些特定数目的离子簇具有最低的化学反应速率, 即存在“幻数”.

理论工作也在同期展开. 1985 年 Weinert^[5] 用半经验 CNDO 方法对 Si_2 , Si_3 及具有四面

* 国家自然科学基金资助课题

[†] 楚天舒 女, 1969 年生, 现从事医用物理学研究工作. 现工作单位青岛医学院

张瑞勤 男, 1963 年生, 副教授, 现从事原子与分子物理和光电材料方面的研究. 为本文通信联系人

戴国才 男, 1936 年生, 教授, 现从事半导体器件与光电材料方面的研究

1994 年 6 月 9 日收到初稿, 1994 年 11 月 1 日收到修改稿

体结构的 $\text{Si}_5, \text{Si}_{17}, \text{Si}_{29}$ 簇进行了研究. 同年, Raghavachari 等^[6]用量子化学的从头算法计算了 $\text{Si}_n (n=2-7)$ 和 $\text{Si}_n^+ (n=2-6)$ 的基态对称性及电子结构. 1986 年 Tomanek 等^[7]用紧束缚法和自洽的局域密度函数法计算了 $\text{Si}_n (n \leq 14)$ 的平衡结构和内聚能. 结果发现 $n=6, 10$ 时最稳定, 验证了“幻数”的存在. 第二年他们^[8]用同样方法对 $\text{Si}_n, \text{Si}_n^+$ 和 $\text{Si}_n^- (n \leq 14)$ 的平衡结构和电子结构进行研究, 结果表明, “幻数”仍是 $n=6, 10$. 此后特别是 1990 年以来, 人们还对 Si 簇的其它性质及大硅簇进行了研究^[9-14], 因本文主要探讨小硅簇的构型及“幻数”, 对之不再述.

可见理论工作中研究最多的是中性原子簇. 关于带电硅簇的研究, 虽然有对 Si_n^+ 和 Si_n^- 的计算结果, 但对 Si_n^{2+} 的直接研究未见报道. 不难想象, 带电可使构型发生改变, 因此文献中主要从中性簇的研究来推断 Si_n^{2+} 簇的性质似乎证据不足. 此外, 比较理论研究和实验研究结果容易发现, 一些实验结果(如 Si_n^{2+} 簇的“幻数”为 4, 5, 6)从理论上并没有完全得到一致的证实. Tsong^[1]的实验结果也已得到重复, 说明有一定的可靠性; 理论上不能重现, 说明理论工作不够彻底, 或许存在其它一些稳定结构, 以前的理论工作者没有找到. 反过来, 如果一种较可靠的理论预言的“幻数”比实验上的多, 是否可以认为是实验条件没找到, 从而没有得到全部稳定的产物呢? 作为理论预言我们可以这样假设. 以上述研究现状为前提, 带着对这些问题的认识, 我们初步对 $\text{Si}_n, \text{Si}_n^+$ 和 $\text{Si}_n^{2+} (n \leq 6)$ 的一系列构型进行研究, 确定稳定构型, 比较其生成热, 得出其“幻数”, 以完善理论同实验的一致性, 同时预言一些结构. 计算采用分子轨道理论方法 MNDO^[15], 这一方法曾在许多研究中被大量使用.

2 理论方法

在半经验分子轨道理论方法^[16]中, CNDO、INDO 等方法在处理分子的电子结构时计算上比较简单且费时少, 但计算结果却不令人满意. 当计算出的几何构型和偶极矩与实验靠近时, 体系的成键能、力常数就偏离实验值太远. 使后者结构好些, 前者又很坏, 其原因是这些理论方法的近似程度太大. 为了克服这些半经验分子轨道理论方法的不足, 人们对其进行了改进, MNDO 即是其中最成功者之一.

不同于 CNDO 和 INDO 中的处理, 在 MNDO 中并没有将原子 A 和 B 的任意类型的两原子轨道间双电子排斥积分取相同数值, 而是计及其不同性, 并补充了一些被 CNDO 和 INDO 法忽略了含单中心微分重叠的双中心积分. MNDO 法的特点是对双中心双电子排斥积分的处理上, 它将该相互作用处理为两堆电荷分布的多极矩相互作用之和, 并进一步引入半经验函数来表示它. 在处理双中心项时, MNDO 包含了多极矩相互作用, 在核实一电子吸引积分和双中心排斥积分中, 又考虑了高极矩的不同取向, 因此它能给出较可靠的成键方向性.

MNDO 在计算分子生成热、分子结构中的键角及分子轨道次序方面, 都有明显的优越性, 是一种广泛使用的半经验分子轨道法, 用于硅基材料的研究也有不少成功的例子^[17].

本文利用 MNDO 方法探索不同硅簇的稳定构型(体系中各原子受力为零时), 并得出这些构型下的电子结构.

3 确定稳定构型

3.1 $n=2,3$ 的稳定构型

此时 Si 簇不存在异构体,只有图 1(a)、(b)所示的两种构型. 计算得到这两个构型都是稳定的, 它们的结构参数及生成热参见表 1. 从表中看到, 荷电使簇的生成热增加, 由于静电力的作用, 结构参数也发生了一些变化. 这些结果同文献[6]、[12]和[13]中的计算结果相似.

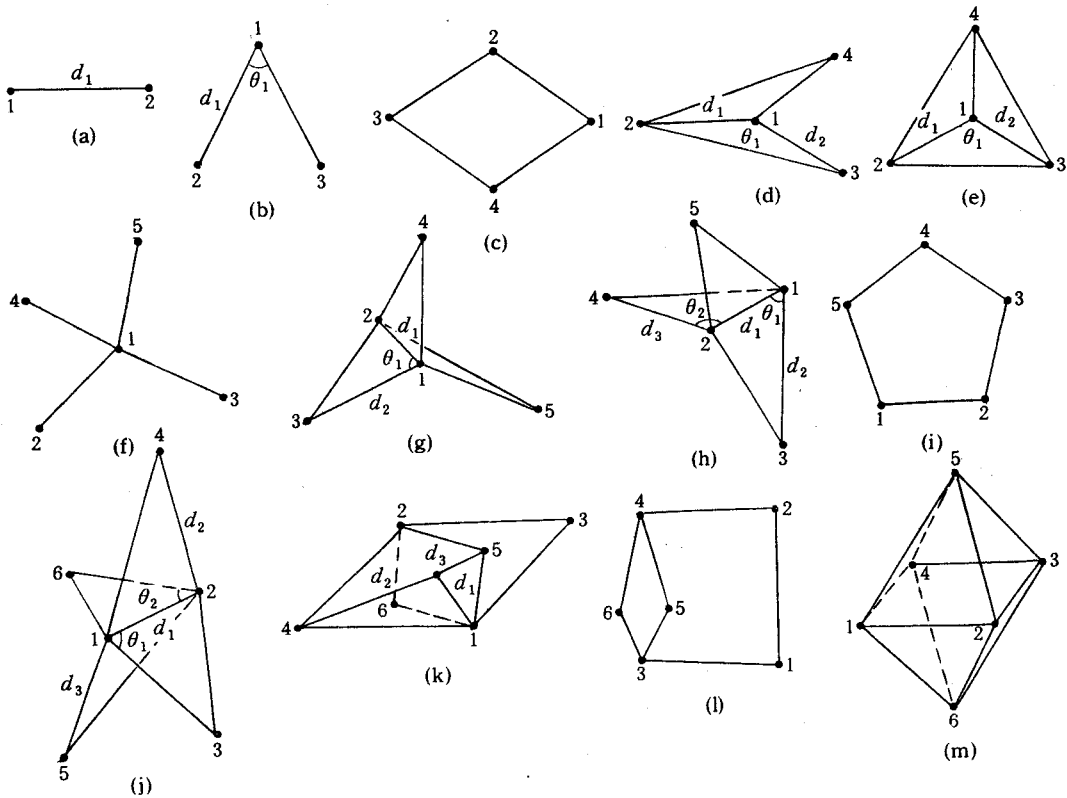


图 1 $Si_n (n=2-6)$ 离子簇结构示意图

a: Si_2 ; b: Si_3 ; c: $Si_4 (C_{2v})$; d: $Si_4 (C_s)$; e: $Si_4^{2+} (D_{3h})$; f: $Si_5 (T_d)$; g: $Si_5 (D_{3h})$;
 h: $Si_5 (C_{2v})$; i: $Si_5 (D_{3h})$; j: $Si_6 (C_{2v-1})$; k: $Si_6 (C_{2h})$; l: $Si_6 (C_{2v-1})$; m: $Si_6 (D_{2h})$

3.2 $n=4$ 的稳定构型

我们得到两类稳定构型, 其一为具有 C_{2v} 对称性的平面四边形结构, 其二为具有 C_s 对称性的结构, 分别如图 1(c)、(d)所示. 后一构型在荷两个正电荷后则演变成中心含一个原子的正三角形结构, 具有 D_{3h} 对称性, 如图 1(e)所示, 这一结构以前还没有人给出过. 比较这两类稳定结构的生成热, 我们发现 Si_4, Si_4^+ 的(最佳)稳定结构应是 C_s 结构, Si_4^{2+} 的稳定结构是 D_{3h} 结构. 与各稳定构型相应的结构参数及生成热见表 1.

3.3 $n=5$ 的稳定构型

我们得到四类稳定构型, 分别是具有 $T_d, D_{3h}, C_{2v}, D_{5h}$ 对称性的结构, 如图 1(f)、(g)、

(h)、(i)所示. 由 D_{3h} 结构的生成热最低得出 Si_5 的(最佳)稳定构型是 D_{3h} 结构, 这个结果与文献[6]、[12]和[13]的结果是一致的. 加电荷后的 Si_5^+ 和 Si_5^{2+} , 稳定构型发生了改变, 成为 C_{2v} 结构. 各稳定构型的结构参数及生成热列于表 1.

3.4 $n=6$ 的稳定构型

我们得到两类稳定构型, 分别是具有 C_{2v} -I 及 C_{2h} 对称性的结构, 示于图 1(j)、(k). 同时我们也对 C_{2v} -II 和 D_{2h} 结构(示于图 1(l)、(m))进行了研究, 结果发现这两个构型是不稳定的. Si_6 的(最佳)稳定构型是 C_{2h} 结构, 该结果与文献[6]、[12]中的结果一致. Si_6^+ 和 Si_6^{2+} 的稳定构型则变成 C_{2v} 结构. 各稳定构型的结构参数及生成热见表 1.

表 1 $Si_n(n=2-6)$ 离子簇的结构参数和生成热

簇	结 构 参 数							生成热 ΔH_f (Hartree)	对称性
	$d_1(\text{\AA})$	$d_2(\text{\AA})$	$d_3(\text{\AA})$	$\theta_1(\text{度})$	$\theta_2(\text{度})$	$\theta_3(\text{度})$	$\theta_4(\text{度})$		
Si_2	1.9892							0.3431	D_{2h}
Si_2^+	2.1770							0.6109	D_{2h}
Si_2^{2+}	3.4980							1.0062	D_{2h}
Si_3	2.1184			52.435				0.4691	C_{2v}
Si_3^+	2.0888			60.916				0.6388	C_{2v}
Si_3^{2+}	2.6344			44.095				1.1560	C_{2v}
Si_4	1.8404	2.0108		146.990		179.975		0.3965	C_s
Si_4^+	1.9028	1.9745		137.048		179.985		0.5649	C_s
Si_4^{2+}	1.9886	1.9886		120.000		180.000		0.8706	D_{3h}
Si_5	1.9587	2.0579		66.828				0.5293	D_{3h}
Si_5^+	2.1097	2.0932	1.9187	93.481	113.078	91.740		0.7046	C_{2v}
Si_5^{2+}	2.2121	2.2752	2.0013	59.083	115.480	106.530		1.0393	C_{2v}
Si_6	1.8744	2.9472	0.9993				3.750	0.6541	C_{2h}
Si_6^+	2.0150	2.1749	1.8992	62.382	80.215	146.801	139.787	0.7211	C_{2v}
Si_6^{2+}	1.9972	2.1703	1.9552	62.604	120.618	120.618	119.655	0.9904	C_{2v}

注: θ_3 是平面 421 与平面 321 的夹角; θ_4 是平面 512 与平面 312 的夹角

4 稳定构型的生成热

我们将前面得到的各硅簇稳定构型的生成热及簇中单位原子的生成热列于表 2 中.

表 2 $Si_n(n=2-6)$ 离子簇的生成热和单位原子生成热

原子数 / 荷电数	生成热 ΔH_f (Hartree)			单位原子生成热 (Hartree)		
	0	+1	+2	0	+1	+2
2	0.3431	0.6109	1.0062	0.1716	0.3055	0.5031
3	0.4691	0.6388	1.1560	0.1564	0.2129	0.3853
4	0.3965	0.5649	0.8706	0.0991	0.1412	0.2177
5	0.5293	0.7046	1.0393	0.1059	0.1409	0.2079
6	0.6541	0.7211	0.9904	0.1090	0.1202	0.1651

从表中可以知道, $n=4, 5, 6$ 时, 对应的单位原子生成热较低. 对于 Si_n^{2+} 离子簇, 已经有 Tsong^[1,2] 的实验证实了 Si_4^{2+} , Si_5^{2+} , Si_6^{2+} 是最稳定的离子簇. 对于 Si_n 中性簇, 也有人计算出 $n=6$ 时的簇较稳定, 但 $n=4, 5$ 时的稳定性则未见报道. 对 Si_n^+ 簇, 人们从理论和实验上都

发现 $n=4, 6$ 时的簇较稳定, $n=5$ 时的同样也没有给出过, 因此本文从理论上预言了这些实验上未被发现的簇的存在.

5 结论

- 1、荷电将改变簇的结构, 仅从中性簇推断带电簇的结构是不恰当的.
- 2、4, 5, 6 是带两个正电荷的硅离子簇的“幻数”, 理论同实验完全一致.
- 3、4, 5, 6 同样也是一个正电荷的硅离子簇和中性簇的“幻数”.

致谢 中国科学院半导体研究所吴汲安同志曾阅读了本文内容, 提出了宝贵意见并进行了有益帮助, 对此作者深表感谢.

参 考 文 献

- [1] T. T. Tsong, Appl. Phys. Lett., 1984, **45**:1149.
- [2] T. T. Tsong, Phys. Rev., 1985, **B42**:7530.
- [3] L. A. Bloomfield, R. R. Freeman and W. L. Brown, Phys. Rev. Lett., 1985, **54**:2246.
- [4] M. F. Jarrold, J. Chem. Phys., 1989, **90**:3615.
- [5] C. M. Weinert, Surf. Sci., 1985, **156**:641.
- [6] K. Raghavahari and V. Logovinsky, Phys. Rev. Lett., 1985, **55**:2853.
- [7] D. Tomanek, M. A. Schluter, Phys. Rev. Lett., 1986, **56**:1055.
- [8] D. Tomanek, M. A. Schluter, Phys. Rev., 1987, **B36**:1208.
- [9] J. R. Chelikowsky, J. C. Phillips, Phys. Rev. Lett., 1989, **63**:1653.
- [10] E. Kaxiras, Phys. Rev. Lett., 1990, **64**:551.
- [11] W. Andreoni and G. Pastore, Phys. Rev., 1990, **B41**:10243.
- [12] O. F. Sankey, D. J. Niklewski, D. A. Drabold *et al.*, Phys. Rev., 1990, **B41**:12750.
- [13] C. H. Patterson and R. P. Messmer, Phys. Rev., 1990, **B42**:7530.
- [14] A. D. Mistryotis, G. E. Froudakis, P. Vendras *et al.*, Phys. Rev., 1993, **B47**:10648.
- [15] M. J. S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc., 1977, **99**:4899.
- [16] 王志中, 李向东, 半经验分子轨道理论与实践, 北京: 科学出版社(1981).
- [17] N. Russo, M. Toscan, Surf. Sci., 1987, **180**:599.

Theoretical Study of Ionic Silicon Clusters

Chu Tianshu, Zhang Ruiqin and Dai Guocai

(*Institute of Optoelectronic Materials and Devices, Shandong University, Ji'nan 250100*)

Received 9 June 1994, revised manuscript received 1 November 1994

Abstract The atomic structures of Si_n , Si_n^+ and Si_n^{2+} ($n=2-6$) have been studied by using MNDO method. A series of equilibrium structures have been obtained, the most stable ones are determined. Si_n , Si_n^+ and Si_n^{2+} have the common "magic numbers" which are 4, 5 and 6, but the corresponding equilibrium structures are different. The results suggest that it is unreasonable to deduce the structures of ionic silicon clusters from those of neutral silicon clusters and that charging can change the structures of atomic clusters. Moreover, several new equilibrium structures are also given.

PACC: 3120N, 3640