

## 激光与光电子学进展

CoSi<sub>16</sub><sup>-</sup>和 Co<sub>2</sub>Si<sub>32</sub><sup>2-</sup>团簇几何结构、电子和热力学特性研究李家秀<sup>1</sup>, 郭江水<sup>1</sup>, 程琳<sup>1</sup>, 郭梦姣<sup>1</sup>, 王子昂<sup>1</sup>, 李成刚<sup>1,2\*</sup>, 崔颖琦<sup>1</sup><sup>1</sup>郑州师范学院物理与电子工程学院, 河南 郑州 450044;<sup>2</sup>郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001

**摘要** 过渡金属原子掺杂硅团簇不仅可以提高硅团簇的稳定性,还可以使其产生许多新颖的物理和化学特性,在新能源和材料领域应用广泛。本文基于密度泛函理论并结合粒子群优化算法程序卡利普索,对 CoSi<sub>16</sub><sup>-</sup>和 Co<sub>2</sub>Si<sub>32</sub><sup>2-</sup>团簇的几何结构、电子、光谱和热力学特性进行了系统研究。结构优化发现,CoSi<sub>16</sub><sup>-</sup>和 Co<sub>2</sub>Si<sub>32</sub><sup>2-</sup>团簇基态结构分别为 Co 原子被包裹在 Si 笼内部的高对称 D<sub>2d</sub>和 D<sub>2h</sub>点群对称笼状结构。在此结构基础上,分析了两体系的磁性和键级等特性。此外,根据拟合的光电子能谱、红外和拉曼光谱,对两体系的主要特征峰进行了归属分析。最后,研究了体系的热力学特性,讨论了热力学参数 C<sub>v</sub>和 S 随温度变化的规律。

**关键词** 原子与分子物理; 密度泛函理论; 几何结构; 电子特性; 热力学特性

中图分类号 O641

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP212655

Study on Geometric Structures and Electronic and Thermodynamic Properties of CoSi<sub>16</sub><sup>-</sup> and Co<sub>2</sub>Si<sub>32</sub><sup>2-</sup> ClustersLi Jiaxiu<sup>1</sup>, Guo Jiangshui<sup>1</sup>, Cheng Lin<sup>1</sup>, Guo Mengjiao<sup>1</sup>, Wang Ziang<sup>1</sup>, Li Chenggang<sup>1,2\*</sup>, Cui Yingqi<sup>1</sup><sup>1</sup>College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, Henan, China;<sup>2</sup>School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China

**Abstract** Doping of silicon clusters with transition metals can enhance the stability of such clusters and confer many peculiar physical and chemical properties. Therefore, this method occupies an important position in the fields of new energy and materials science. Herein, we report the geometric structures as well as electronic and thermodynamic properties of CoSi<sub>16</sub><sup>-</sup> and Co<sub>2</sub>Si<sub>32</sub><sup>2-</sup> clusters using the particle swarm optimization algorithm CALYPSO searching method and density functional theory. Results indicate that the lowest structures of the CoSi<sub>16</sub><sup>-</sup> and Co<sub>2</sub>Si<sub>32</sub><sup>2-</sup> clusters exhibit the highly symmetric D<sub>2d</sub> and D<sub>2h</sub> point structures, respectively, in which the Co atom is completely encapsulated in Si cages. Based on these structures, various electronic properties, including the magnetic properties and bond order, are systemically evaluated. In addition, the photoelectron spectra, infrared spectra, and Raman spectra are recorded to identify the main characteristic peaks of the two systems. Finally, the thermodynamic properties of the two systems are investigated. Moreover, the temperature dependence of C<sub>v</sub> and S for the CoSi<sub>16</sub><sup>-</sup> and Co<sub>2</sub>Si<sub>32</sub><sup>2-</sup> clusters is discussed.

**Key words** atomic and molecular physics; density functional theory; geometric structures; electronic properties; thermodynamic properties

## 1 引言

随着科学技术的高速发展,纳米团簇在新能源和

新材料等方面表现出的优异物理化学特性引起了科学界的高度关注<sup>[1-5]</sup>。硅基纳米材料因具有独特的结构和优异的光学特性、电性能、磁特性和热导率等,在电

收稿日期: 2021-10-08; 修回日期: 2021-11-08; 录用日期: 2021-12-13; 网络首发日期: 2022-01-04

基金项目: 河南省大学生创新创业训练计划项目(S202112949002)、国家自然科学基金(11904328,12104416)、河南省高等学校青年骨干教师培养计划(2018GGJS163)

通信作者: \*chenggangli@zznu.edu.cn

子器件和纳米电子学等微电子工业中应用广泛<sup>[6-8]</sup>。硅原子位于第 IVA 族, 由于其  $sp^2$  轨道杂化的缺失, 导致其存在大量悬挂键, 使得硅团簇的稳定性很差。长期研究发现, 一些金属或非金属原子掺杂硅团簇后, 可以极大提高硅团簇的稳定性并产生诸多新颖的物理和化学特性<sup>[9-15]</sup>。其中, 因外层  $d$  电子可以与硅团簇的悬挂键结合, 大量的谱学实验和高精度理论计算应用到过渡金属掺杂硅团簇的研究中<sup>[1, 4, 16-22]</sup>。其中, 钴原子 ( $3d^7 4s^2$ ) 掺杂硅团簇而产生的独特电学、磁性性质, 更是理论和实验研究的热点<sup>[23-27]</sup>。例如, 基于密度泛函理论下的 B3LYP/6-311+G(d) 方法, Fu 等<sup>[23]</sup>对  $\text{CoSi}_n$  ( $n=6\sim 9$ ) 团簇的几何结构演化和电子结构特性进行了深入研究。结果发现,  $\text{CoSi}_9$  团簇为最小的笼状掺杂体系,  $\text{CoSi}_8$  团簇由于存在诸多能量非常接近的能量异构体, 导致该团簇的吸附活性降低。此外, 钴原子通过  $spd$  杂化与周围的硅原子成键, 进而提高了笼状结构的稳定性。基于实验的光电子能谱和量子化学的理论计算, Yang<sup>[24]</sup> 的团队系统研究了  $\text{CoSi}_n^-$  ( $n=3\sim 12$ ) 团簇的几何结构和电子特性。结构演变发现, 掺杂的 Co 原子在  $\text{CoSi}_9^-$  和  $\text{CoSi}_{10}^-$  之后, 从体系的外表面深入到体系的内部。磁性研究发现, 除了  $\text{CoSi}_3^-$  和  $\text{CoSi}_4^-$  具有的总自旋磁矩为  $4 \mu\text{B}$ , 其他团簇的磁性均为零。在研究范围内, 高对称性 ( $C_{3v}$ )  $\text{CoSi}_{10}^-$  团簇具有相对高的稳定性。基于高精度的多组态二阶微扰理论 (CASPT2), Tran 等<sup>[25]</sup> 系统研究了  $\text{CoSi}_n^{-/0/+}$  ( $n=1\sim 3$ ) 团簇的电子态。研究发现, BP86、PBE 和 TPSS 泛函适合本体系对能量的计算。同时计算出了相应的组态、键长、振动频率和相对能量。最后, 拟合出了  $\text{CoSi}_3^-$  团簇的光电子能谱。基于密度泛函理论的第一性原理计算, Robles 和 Khanna 等<sup>[26]</sup> 系统研究了  $\text{CoSi}_{2n}$  团簇的结构和磁性。最近, Li 等<sup>[22]</sup> 基于实验和理论计算相结合, 确定了中性  $\text{CoSi}_n$  ( $n=10\sim 12$ ) 团簇的基态结构。随后, 基于相同的方法, 研究确定了  $\text{CoSi}_n^+$  ( $n=5\sim 8$ ) 和  $\text{Co}_2\text{Si}_n^+$  ( $n=8\sim 12$ ) 团簇的几何结构<sup>[27]</sup>。虽然广大科研工作者对钴掺杂硅团簇的结构和特性进行了一系列的研究, 但是对中等尺寸钴掺杂硅团簇体系的研究较少。本文基于目前流行的结构预测方法——卡里普索结构预测方法及第一性原理计算, 对  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇的结构进行了系统搜索, 得到了  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇的基态和亚稳态结构。随后, 基于  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇的基态结构, 利用堆积的方式, 在不同自旋下优化得到了二聚体  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇的基态结构。基于上述基态结构, 研究了两个体系的磁性和键级等电子特性。通过理论计算, 拟合得到了两个体系的光电子能谱、红外和拉曼光谱。最后, 分析了该体系的热力学特性, 讨论了其热力学参数随温度变化的规律。

## 2 计算方法

本节利用吉林大学马琰铭教授课题组研发的卡里

普索结构预测 (CALYPSO) 方法, 对  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇结构进行搜索<sup>[28-30]</sup>, 该方法的合理性已被广泛验证<sup>[28-38]</sup>。该方法采用了基于对称性限制的随机结构产生技术、成键特征矩阵的结构相似性判断技术、粒子群优化算法的结构演化技术等来保证对团簇势能面的有效探索, 可以合理地预测出研究体系的稳态结构。具体的结构搜索可以分为以下两步: 第一步, 通过设定搜索的代数和每代的步长, 利用 PBE0 泛函和 3-21G 基组生成体系的 1500 个初始结构; 第二步, 从上述结构中抽取能量差超过  $0.3 \text{ eV}$  的结构。此外, 对于偶数个价电子的闭壳层体系, 要考虑自旋多重度  $S_M=1, 3, 5, 7, \dots$ ; 对于奇数个价电子的开壳层体系, 要考虑自旋多重度  $S_M=2, 4, 6, 8, \dots$ , 采用 B3LYP 泛函和 6-311+G(d) 全电子基组进行优化<sup>[39-40]</sup>。此外, 对优化的结构进行了频率分析 (无虚频), 进而确保得到的结构是势能面上的局域极小点。几何结构优化过程中, 设置的收敛标准为: 最大受力小于  $0.0045 \text{ a.u.}$ ; 均方根力小于  $0.0003 \text{ a.u.}$ ; 最大位移小于  $0.0018 \text{ a.u.}$ ; 均方根位移小于  $0.0012 \text{ a.u.}$ , 本文所有的计算均在 Gaussian09 软件下进行<sup>[41]</sup>。对于二聚体  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$ , 沿着  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇基态结构中轴线方向连接两个  $\text{CoSi}_{16}^-$  的底面四边形, 形成 4 个 Si—Si 键, 进而得到  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  的初始结构, 然后, 在考虑自旋多重度的影响下, 利用相同的泛函和基组进行优化, 优化确定其最终结构。

## 3 结果讨论

### 3.1 $\text{CoSi}_{16}^-$ 和 $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$ 团簇结构

基于上节中的方法, 优化得到了  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇的基态及亚稳态结构 (图 1)。分析发现,  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇基态为 Co 原子被包裹在 Si 团簇笼内的高对称性  $D_{2d}$  点群对称的笼状结构, 对应的 HOMO-LUMO 能隙为  $1.695 \text{ eV}$ 。对比前人研究发现, 该结构与 Yang 等<sup>[24]</sup> 对  $\text{CoSi}_n^-$  团簇中等尺寸几何结构的预测 (Co 原子被 Si 笼包裹) 相符。随后, 在相同泛函和基组下, 通过堆积  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇基态结构优化得到的  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇具有高对称高自旋 ( $^5A_g$ )  $D_{2h}$  点群对称结构, 该结构中, 两个  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇沿中心轴对称分布, 对应的 HOMO-LUMO 能隙为  $1.425 \text{ eV}$ , 两个体系的分子轨道如图 2 所示。众所周知, 最高占据分子轨道 (HOMO) 与最低未占据分子轨道 (LUMO) 之间的能隙是反应团簇稳定性的重要参数之一。基于此, 可以初步判定  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇的稳定性相对  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇的稳定性弱。

### 3.2 磁性分析

本节基于非限制性的 UB3LYP 泛函和 6-311+G(d) 全电子基组对团簇的磁学特性进行分析讨论。首先, 对于  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇, 理论分析发现该团簇总自旋磁矩为零,  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇的总自旋磁矩为  $4 \mu\text{B}$ , 堆积后团簇的磁性明显增强。图 2 给出了单体和二聚体的轨道布局。对于  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇, 由于  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇没有单电





19Si、27Si、28Si 和 29Si 提供相同的  $0.13 \mu\text{B}$  的原子自旋磁矩。总之,Co 原子比 Si 原子对总自旋磁矩的贡献大, Si 原子贡献较小, 部分 Si 原子对总自旋磁矩的贡献为零。因此, 二聚体  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  在高密度磁性材料和自旋电子器件等方面具有潜在的应用价值。

### 3.3 键级分析

为了探究  $\text{CoSi}_{16}^-$  和  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇中不同原子之间相互作用的强弱, 利用 Multiwfn 软件<sup>[42]</sup> 计算得到了两个团簇中 Si—Si 和 Co—Si 的键长、Wiberg 和 FBO (fuzzy bond order) 键级 (见表 1)。广泛的研究已发现, 原子间的键长越长, 原子间的键级越小, 原子间的作用越弱。从表 1 可以发现, 两个体系中, Si—Si 键长大于 Co—Si 键长, 对应的 Si—Si 键级小于 Co—Si 键级, 这说明, 两个体系中 Co—Si 原子间的相互作用强于 Si—Si 原子间的相互作用。再对比  $\text{CoSi}_{16}^-$  和  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇的能级和键长,  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇中各原子间的键级大于  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇中对应的原子间键级, 说明  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇的稳定性要强于  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇的稳定性, 此分析结果同 HOMO-LUMO 能级结果相符。

表 1  $\text{CoSi}_{16}^-$  和  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇基态结构中 Si—Si 和 Co—Si 的键长和键级

Table 1 Bond lengths and bond orders of Si—Si and Co—Si of $\text{CoSi}_{16}^-$ and $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$ clusters				
Cluster	Bond	Bond length	Wiberg	FBO
$\text{CoSi}_{16}^-$	Si—Si	2.499	0.259	0.234
	Co—Si	2.381	0.470	0.433
$\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$	Si—Si	2.594	0.137	0.121
	Co—Si	2.401	0.229	0.216

### 3.4 光电子能谱和红外、拉曼光谱

光电子能谱 (PES) 是实验上表征阴离子团簇的一

种方法, 能看作阴离子纳米团簇的电子指纹, 它对结构非常敏感, 可以通过对比理论和实验 PES 来验证体系的基态结构, PES 为理论预测提供了方向性的指导, 是探索团簇新颖结构与性质的重要手段。本节利用 Multiwfn 软件, 基于 Koopmans 定理<sup>[43]</sup>, 轨道的相对能量按公式  $\Delta E = E(\text{HOMO}_{-n}) - E(\text{HOMO})$  计算所得, 第一个峰值对应垂直解离能 (VDE), 拟合时所有的峰均采用  $0.2 \text{ eV}$  高斯展宽进行模拟, 横坐标为电子能量, 纵坐标是光电子强度 [图 4(a)]。谱线中第一个谱峰最高点所对应的电子结合能 (EBE) 为团簇负离子的垂直解离能。对于  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇, 在  $0 \sim 6 \text{ eV}$  范围内存在 5 个明显的尖峰, 分别集中在  $3.06$ 、 $3.93$ 、 $4.23$ 、 $5.05$ 、 $5.78 \text{ eV}$  处。对于  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇, 在  $0 \sim 6 \text{ eV}$  范围内存在 7 个明显的尖峰, 分别位于  $1.64$ 、 $2.35$ 、 $2.83$ 、 $3.33$ 、 $3.88$ 、 $4.95$ 、 $5.38 \text{ eV}$  处。截至目前, 未见实验的  $\text{CoSi}_{16}^-$  和  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇的 PES 有报道, 希望本文的理论谱能为以后的实验表征提供一定的理论依据。

基于 B3LYP 泛函和 6-311+G(d) 基组, 图 4(a) 和 4(c) 分别给出了拟合的  $\text{CoSi}_{16}^-$  和  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇基态结构对应的红外 (IR) 和拉曼 (Raman) 光谱, 图中的横坐标为振动频率, 单位是  $\text{cm}^{-1}$ 。IR 谱的纵坐标代表 IR 光谱强度, 单位是  $\text{km/mol}$ ; Raman 谱的纵坐标代表 Raman 光谱的活性, 单位是  $10^{-6} \text{ m} \cdot \text{amu}^{-1}$  [44]。同时, 图 5 给出了 IR 和 Raman 谱中主要特征峰对应原子的振动模式。对于  $\text{CoSi}_{16}^-$ , 在  $0 \sim 550 \text{ cm}^{-1}$  范围内出现很多的 IR 谱峰, 4 个特征峰分别在  $145.23$ 、 $256.95$ 、 $301.85$ 、 $437.89 \text{ cm}^{-1}$  处。最强 IR 峰位于  $256.95 \text{ cm}^{-1}$  ( $a_1$ ) 处, 其振动模式为中间 Co 原子的左右摇摆振动, 周围的 Si 原子做受迫振动。Raman 谱中共有 8 个特征峰, 主要位居  $49.35$ 、 $103.68$ 、 $149.53$ 、

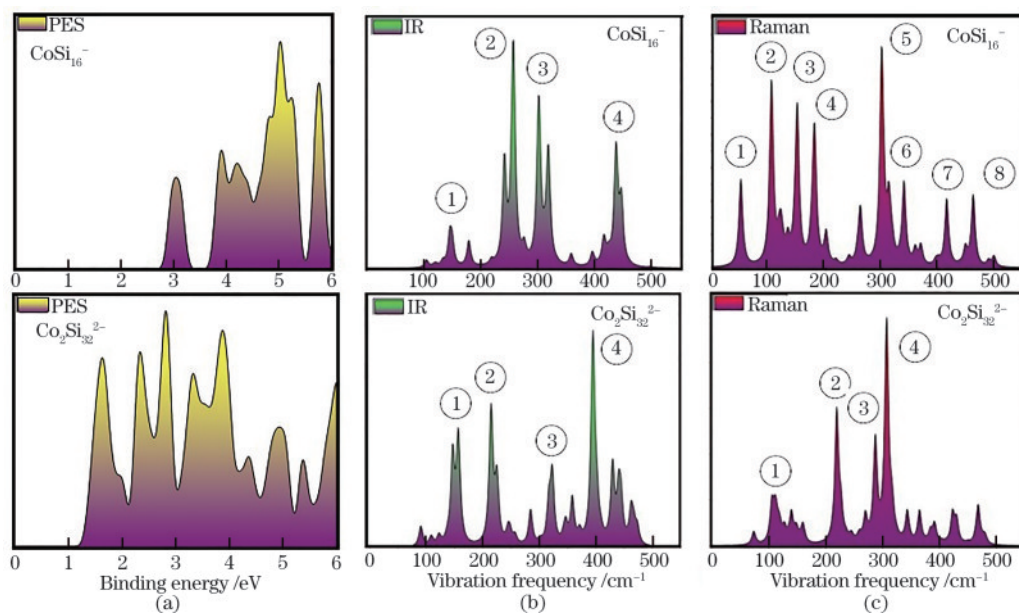


图 4 拟合  $\text{CoSi}_{16}^-$  和  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇的 (a) PES、(b) IR 和 (c) Raman 光谱

Fig. 4 Simulated (a) PES, (b) IR, and (c) Raman spectra of  $\text{CoSi}_{16}^-$  and  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  clusters

180.59、299.47、339.06、414.84、461.91  $\text{cm}^{-1}$ 处。其中,最强的峰位于 299.47  $\text{cm}^{-1}$ ( $A_1$ )处,主要表现为距 Co 较远的 3Si、4Si、5Si、7Si、8Si、9Si、14Si、15Si 原子的呼吸振动,而距离 Co 原子较近的 6Si、13Si、16Si、17Si 原子几乎保持静止。对于  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$ , IR 的主要特征峰有 156.21、214.46、322.71、394.78  $\text{cm}^{-1}$ , 对应最强振动峰 394.78  $\text{cm}^{-1}$ ( $B_{1u}$ ), 其振动表现为以中心轴对称的 2Si、3Si、4Si、7Si、8Si、10Si、11Si、12Si 和 19Si、20Si、21Si、24Si、25Si、27Si、28Si、29Si 原子的对称伸缩振动模式。Raman 的特征峰主要位于

108.56、219.05、286.81、306.63  $\text{cm}^{-1}$ 处,最强峰的频率位于 306.63  $\text{cm}^{-1}$ ( $A_g$ )处,表现为结构两端的 5Si、9Si、14Si、15Si 和 22Si、26Si、31Si、32Si 原子的对称呼吸振动模式。两个 Co 原子和对称轴两侧的 6Si、13Si、16Si、17Si 和 23Si、30Si、33Si、34Si 保持静止。此外,通过对比图 5 中不同 IR 和 Raman 主要特征峰对应原子振动模式可以发现,每个特征峰产生的原因在于原子的不同振动方向和振幅。总之,两个体系对应的 IR 和 Raman 谱的振动模式都具有较强的对称性。

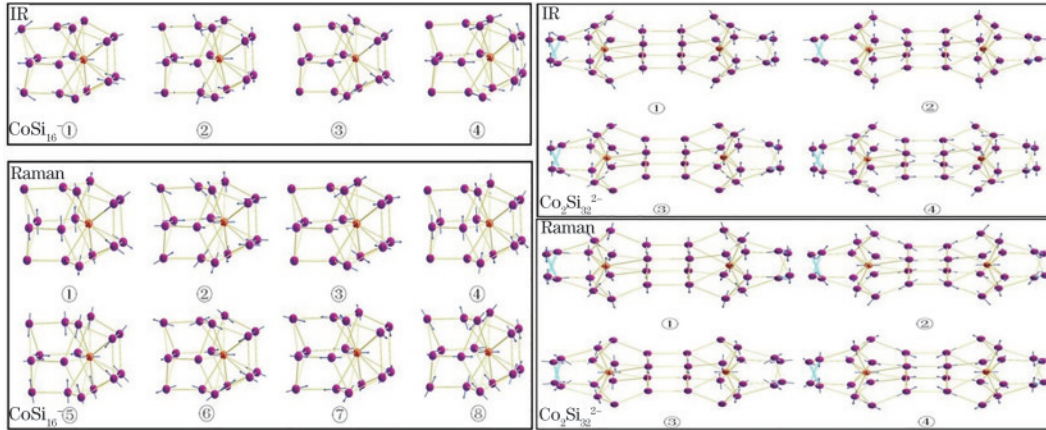


图 5  $\text{CoSi}_{16}^-$  和  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇中特征峰对应原子的振动方向

Fig. 5 Vibration direction of atoms in active peaks for  $\text{CoSi}_{16}^-$  and  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  clusters

### 3.5 热力学特性

在温度为 298.15 K, 大气压为  $1.013 \times 10^5$  Pa 时, 利用 B3LYP/6-311+G(d) 方法计算得到了两个体系的热力学参数: 定容热容  $C_v$ 、标准熵  $S$  和标准生成焓  $\Delta H$ 。其中, 团簇的生成焓  $\Delta H$  是衡量其热力学稳定性的一个重要物理量。当  $\Delta H > 0$  时, 表明生成团簇是吸热反应, 热力学上是不稳定的; 当  $\Delta H < 0$  时, 表明生成团簇是放热反应, 热力学上是稳定的。标准生产焓可定义为

$$\begin{cases} \Delta H = E(\text{CoSi}_{16}^-) - E(\text{Co}) - 16E(\text{Si}^-) \\ \Delta H = E(\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}) - 2E(\text{Co}) - 32E(\text{Si}^{2-}) \end{cases} \quad (1)$$

式中计算结果见表 2。首先, 两个体系的  $\Delta H < 0$ , 表

明两体系在热力学上均是稳定的。同时, 随着堆积团簇尺寸的增大,  $C_v$  和  $S$  都随之变大。此外, 为了探究温度对定容热容  $C_v$  和标准熵  $S$  的影响, 本文计算了不同温度 (200、300、400、500、600、700、800 K) 下定容热容  $C_v$  和标准熵  $S$  的值, 具体结果见表 3 和图 6。

表 2  $\text{CoSi}_{16}^-$  和  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇基态结构对应的热力学参数  
Table 2 Calculated thermodynamic parameters of  $\text{CoSi}_{16}^-$  and  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  clusters

Cluster / Parameter	$\Delta H$ / eV	$C_v$ / ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$S$ / ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$\text{CoSi}_{16}^-$	-37.07	343.40	672.16
$\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$	-212.93	708.99	1141.94

表 3 不同温度下  $\text{CoSi}_{16}^-$  和  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters at different temperatures of  $\text{CoSi}_{16}^-$  and  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  clusters

	$T$ / K	200	300	400	500	600	700	800
$\text{CoSi}_{16}^-$	$C_v$ / ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	293.07	343.40	366.64	378.24	384.83	388.91	391.64
	$S$ / ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	541.54	672.16	778.73	863.41	934.25	994.91	1047.92
$\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$	$C_v$ / ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	605.38	708.99	756.68	780.42	793.95	802.35	807.94
	$S$ / ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	875.75	1141.94	1359.34	1532.14	1676.65	1800.50	1908.66

从图 6 可以看出, 热力学参数  $C_v$  和  $S$  随着温度的增加而增加。而且, 热力学参数和温度之间呈现出以下函数关系:

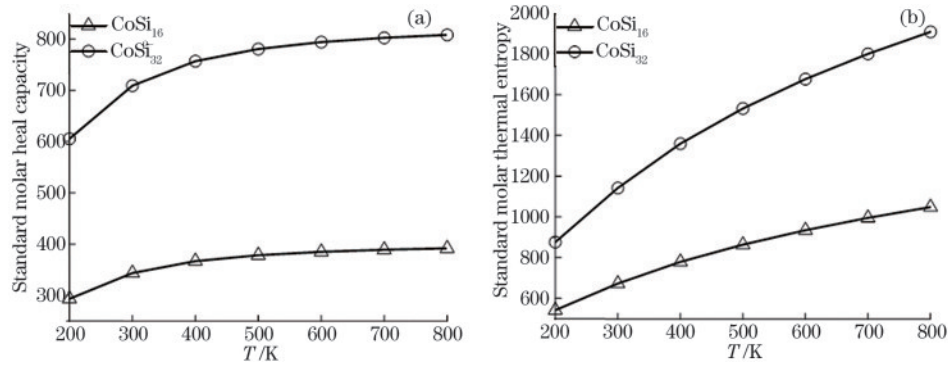
$$C_v = 205.5552 + 0.5539T - 4.0931 \times 10^{-4}T^2, \quad (2)$$

$$S = 257.6388 + 1.5968T - 7.6816 \times 10^{-4}T^2, \quad (3)$$

$$C_v = 425.5582 + 1.1387T - 8.4164 \times 10^{-4}T^2, \quad (4)$$

$$S = 296.8847 + 3.2553T - 1.5600 \times 10^{-4}T^2, \quad (5)$$

对应的测定系数  $R^2$  分别为 0.9706、0.9703、0.9993 和 0.9993。

图 6  $\text{CoSi}_{16}^-$  和  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇的热力学参数 (a)  $C_v$  和 (b)  $S$  随温度变化曲线Fig. 6 Temperature dependence of (a)  $C_v$  and (b)  $S$  for  $\text{CoSi}_{16}^-$  and  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  clusters

## 4 结 论

基于卡利普索结构预测方法和密度泛函理论的第一性原理计算,对  $\text{CoSi}_{16}^-$  和  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇的几何结构、电子和热力学特性进行了系统研究。结果发现,  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇的基态具有高对称性  $D_{2d}$  点群对称结构。以此结构为基地,通过堆积优化后的二聚体  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  具有高对称的  $D_{2h}$  点群对称结构。磁性分析发现,  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇不具有磁性,  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇具有的总自旋磁矩为  $4 \mu\text{B}$ 。其中, Co 原子对总自旋磁矩的贡献大, Si 原子贡献较小,部分 Si 原子对总自旋磁矩的贡献为零。键长和能级分析表明,两个体系中 Co—Si 原子间的相互作用强于 Si—Si 原子间的相互作用,  $\text{CoSi}_{16}^-$  团簇的稳定性要强于  $\text{Co}_2\text{Si}_{32}^{2-}$  团簇的稳定性。此外,两体系的 IR 和 Raman 谱的特征峰多对应呼吸振动的模式,而且, IR 和 Raman 谱的振动模式都具有较强的对称性。最后,热力学性质分析表明,两体系在热力学上都是稳定的;随着堆积团簇尺寸的增大,定容热容和标准熵随之增大。

## 参 考 文 献

- [1] 刘振平, 姜容, 庞珂靖. 还原型谷胱甘肽修饰的金纳米团簇荧光传感器对铜离子的高灵敏检测[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(14): 1404002.  
Liu Z P, Jiang R, Pang K J. Highly sensitive detection of copper ions by reduced glutathione modified gold nanocluster fluorescence sensor[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(14): 1404002.
- [2] Sannomiya H, Takada N, Suzuki K, et al. Real-time spatiotemporal division multiplexing electroholography for 1, 200, 000 object points using multiple-graphics processing unit cluster[J]. Chinese Optics Letters, 2020, 18(7): 070901.
- [3] 李成刚, 张洁, 申梓刚, 等.  $\text{NiB}_{20}^-$  团簇的结构、电子和光谱特性研究[J]. 光学学报, 2020, 40(20): 2016001.  
Li C G, Zhang J, Shen Z G, et al. Investigation of structure, electronic and spectral properties of  $\text{NiB}_{20}^-$  cluster[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(20): 2016001.
- [4] Xu Q, Wang J, Zhang Q D, et al. Solution-processed

lead-free bulk 0D  $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{I}_5$  single crystal for indirect gamma-ray spectroscopy application[J]. Photonics Research, 2021, 9(3): 351-356.

- [5] Zheng M, Yu Q N, Tai H X, et al. Experimental investigation of spontaneous emission characteristics of InGaAs-based indium-rich cluster-induced special quantum structure[J]. Chinese Optics Letters, 2020, 18(5): 051403.
- [6] Holmes J D, Johnston K P, Doty R C, et al. Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires[J]. Science, 2000, 287(5457): 1471-1473.
- [7] Haertelt M, Lyon J T, Claes P, et al. Gas-phase structures of neutral silicon clusters[J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 136(6): 064301.
- [8] Vogel M, Kasigkeit C, Hirsch K, et al. 2p core-level binding energies of size-selected free silicon clusters: chemical shifts and cluster structure[J]. Physical Review B, 2012, 85(19): 195454.
- [9] Lu S J. Structural evolution from exohedral to endohedral geometries, dynamical fluxionality, and structural forms of medium-sized anionic and neutral  $\text{Au}_2\text{Si}_n$  ( $n = 8 - 20$ ) clusters[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22(44): 25606-25617.
- [10] Chen Z H, Ai L N, Li Y X, et al. Density functional theory investigation on cluster assembled Gd-encapsulated Si nanowires[J]. Physics Letters A, 2020, 384(33): 126848.
- [11] Li C G, Chen W G, Cui Y Q, et al. Structures, stabilities and electronic properties of the bimetal  $\text{V}_2$ -doped  $\text{Si}_n$  ( $n = 1 - 10$ ) clusters: a density functional investigation[J]. The European Physical Journal D, 2020, 74: 111.
- [12] Lu S J, Xu X L, Xu H G, et al. Structural evolution and bonding properties of  $\text{Au}_2\text{Si}_n^{-/0}$  ( $n = 1 - 7$ ) clusters: Anion photoelectron spectroscopy and theoretical calculations[J]. The Journal of Chemical Physics, 2018, 148(24): 244306.
- [13] Zhao Y R, Bai T T, Jia L N, et al. Probing the structural and electronic properties of neutral and anionic lanthanum-doped silicon clusters[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(47): 28561-28568.
- [14] Bae G T. Density functional theory calculations of geometrical and electronic properties of neutral and charged silicon oxide clusters[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2019, 40(8): 780-786.



- [15] Pham H T, Majumdar D, Leszczynski J, et al. 4d and 5d bimetal doped tubular silicon clusters  $\text{Si}_{12}\text{M}_2$  with  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}$  and  $\text{W}$ : a bimetallic configuration model[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2017, 19(4): 3115-3124.
- [16] Claes P, Janssens E, Ngan V T, et al. Structural identification of caged vanadium doped silicon clusters[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(17): 173401.
- [17] Wang J G, Zhao J J, Ma L, et al. Stability and magnetic properties of Fe encapsulating in silicon nanotubes[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(23): 235705.
- [18] Janssens E, Lievens P. Growth mechanisms for doped clusters[J]. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, 2(2): 023001.
- [19] Zheng W J, Nilles J M, Radisic D, et al. Photoelectron spectroscopy of chromium-doped silicon cluster anions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122(7): 071101.
- [20] Claes P, Ngan V T, Haertelt M, et al. The structures of neutral transition metal doped silicon clusters,  $\text{Si}_n\text{X}$  ( $n = 6-9$ ;  $\text{X} = \text{V}, \text{Mn}$ )[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013, 138(19): 194301.
- [21] Koyasu K, Atobe J, Akutsu M, et al. Electronic and geometric stabilities of clusters with transition metal encapsulated by silicon[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(1): 42-49.
- [22] Li Y J, Tam N M, Claes P, et al. Structure assignment, electronic properties, and magnetism quenching of endohedrally doped neutral silicon clusters,  $\text{Si}_n\text{Co}$  ( $n = 10-12$ )[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(37): 8198-8203.
- [23] 傅院霞, 王倩, 吕思斌, 等. 过渡金属原子钴掺杂硅团簇  $\text{CoSi}_{6-9}$  的密度泛函理论研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2011, 28(5): 859-865.  
Fu Y X, Wang Q, Lü S B, et al. Density functional theory investigation on Co-doped silicon clusters,  $\text{CoSi}_n$  ( $n=6-9$ )[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2011, 28(5): 859-865.
- [24] Yang B, Xu X L, Xu H G, et al. Structural evolution and electronic properties of  $\text{CoSi}_n^-$  ( $n = 3-12$ ) clusters: mass-selected anion photoelectron spectroscopy and quantum chemistry calculations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2019, 21(11): 6207-6215.
- [25] Tran V T. Electronic states of  $\text{CoSi}_n^{-/0/+}$  ( $n = 1-3$ ) clusters from density matrix renormalization group-CASPT2 calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2021, 125(26): 5800-5810.
- [26] Robles R, Khanna S N. Stable  $\text{T}_2\text{Si}_n$  ( $\text{T}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ,  $1 \leq n \leq 8$ ) cluster motifs[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 130(16): 164313.
- [27] Li Y J, Tam N M, Woodham A P, et al. Structure dependent magnetic coupling in cobalt-doped silicon clusters[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(34): 19454-19460.
- [28] Wang Y C, Lü J, Zhu L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization[J]. *Physical Review B*, 2010, 82(9): 094116.
- [29] Wang Y C, Lü J, Zhu L, et al. CALYPSO: a method for crystal structure prediction[J]. *Computer Physics Communications*, 2012, 183(10): 2063-2070.
- [30] Wang Y C, Miao M S, Lü J, et al. An effective structure prediction method for layered materials based on 2D particle swarm optimization algorithm[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(22): 224108.
- [31] Lu C, Miao M S, Ma Y M. Structural evolution of carbon dioxide under high pressure[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(38): 14167-14171.
- [32] Zhao Y R, Xu Y Q, Chen P, et al. Structural and electronic properties of medium-sized beryllium doped magnesium  $\text{BeMgn}$  clusters and their anions[J]. *Results in Physics*, 2021, 26: 104341.
- [33] Li C G, Li H J, Cui Y Q, et al. A density functional investigation on the structures, electronic, spectral and fluxional properties of VB20-cluster[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 339: 116764.
- [34] Jin S Y, Chen B L, Kuang X Y, et al. Structural and electronic properties of medium-sized aluminum-doped boron clusters  $\text{AlB}_n$  and their anions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(10): 6276-6283.
- [35] Pang J F, Jin W Y, Kuang X Y, et al. Two-dimensional  $\text{Fe}_8\text{N}$  nanosheets: ferromagnets and nitrogen diffusion[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(35): 8453-8459.
- [36] Chen B L, Sun W G, Kuang X Y, et al. Structural stability and evolution of medium-sized tantalum-doped boron clusters: a half-sandwich-structured  $\text{TaB}_{12}^-$  cluster [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(1): 343-350.
- [37] Li C G, Shen Z G, Zhang J, et al. Analysis of the structures, stabilities and electronic properties of  $\text{MB}_{16}^-$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) clusters and assemblies [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(13): 5109-5119.
- [38] Lu C, Gong W G, Li Q, et al. Elucidating stress-strain relations of  $\text{ZrB}_{12}$  from first-principles studies[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(21): 9165-9170.
- [39] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [40] Krishnan R, Binkley J S, Seeger R, et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(1): 650-654.
- [41] Frish M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09[M]. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2009.
- [42] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [43] Tozer D J, Handy N C. Improving virtual Kohn-Sham orbitals and eigenvalues: application to excitation energies and static polarizabilities[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1998, 109(23): 10180-10189.
- [44] Zhang S, Dai W, Liu H Z, et al. Geometrical and electronic structure of the Ba-doped  $\text{Si}_n$  ( $n = 1-12$ ) cluster: a density functional study[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1075: 220-226.