

# Mg<sub>2</sub>Si<sub>n</sub> (n = 1~9) 团簇结构、稳定性与光谱性质的 密度泛函理论研究

张 帅 刘旭焱 王 卓 李根全 卢 成

(南阳师范学院物理与电子工程学院, 河南 南阳 473061)

**摘要** 运用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法,在 6-311G (d)基组的水平上对 Mg<sub>2</sub>Si<sub>n</sub> (n=1~9)团簇的多种可能几何构型进行了结构优化,获得了各个尺寸下团簇的最低能量结构,随后对最低能量构型的稳定性、红外光谱与拉曼光谱性质进行了理论研究。结果发现:当 n≥3 时, Mg<sub>2</sub>Si<sub>n</sub> 团簇的基态构型均为立体结构; Mg 原子的掺入提高了体系的化学活性; Mg<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> 与 Mg<sub>2</sub>Si<sub>6</sub> 是幻数结构; 在相同的观察频段内, Mg<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> 团簇的红外光谱只有一个强振动峰, 拉曼光谱强振动峰的个数较多且位于高频段内, 其拉曼活性较强, 与之相反, Mg<sub>2</sub>Si<sub>6</sub> 团簇的红外光谱强振动峰个数较多, 而拉曼光谱强振动峰则只有一个, 表明其红外活性较强。

**关键词** 光谱学; Mg<sub>2</sub>Si<sub>n</sub> 团簇; 结构与稳定性; 密度泛函理论

中图分类号 O641 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.0316002

## Density-Functional Theory Study of the Structural, Stability and Spectrum Properties for Mg<sub>2</sub>Si<sub>n</sub> (n = 1~9) Clusters

Zhang Shuai Liu Xuyan Wang Zhuo Li Genquan Lu Cheng

(Physics and Electronic Engineering College, Nanyang Normal University, Nanyang, Henan 473061, China)

**Abstract** The possible geometrical structures of Mg<sub>2</sub>Si<sub>n</sub> (n = 1~9) clusters are performed structural optimization by using the density-functional theory (DFT) at the B3LYP/6-311G (d) level. For the lowest energy structures, the stabilities and spectrum properties are investigated. The calculated results indicate that the most stable structures of Mg<sub>2</sub>Si<sub>n</sub> clusters favor the three-dimensional structures when n ≥ 3. The impurity magnesium atoms in the Mg<sub>2</sub>Si<sub>n</sub> clusters can reduce the chemical stability of silicon cluster with small size. Mg<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> and Mg<sub>2</sub>Si<sub>6</sub> are the magic numbers. The number of the infrared vibrational peak for Mg<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> cluster is only one, but the Raman vibrational peaks are much more. The Mg<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> cluster exhibits strong Raman activity at higher frequency band. On the contrary, Mg<sub>2</sub>Si<sub>6</sub> cluster has more Raman vibrational peaks and one infrared vibrational peak, it exhibits strong infrared activity at the whole frequency band.

**Key words** spectroscopy; Mg<sub>2</sub>Si<sub>n</sub> clusters; structure and stability; density functional theory

**OCIS codes** 020.1335; 160.2100; 160.4760; 160.6000

## 1 引 言

碱土金属硅化物 Mg<sub>2</sub>Si 作为一种新型环境半导体材料<sup>[1]</sup>,具有高比弹性模量、高比强度、耐高温等特性,可以满足航天工业与汽车工业的需求,同时也是一种窄带隙 n-型半导体<sup>[2]</sup>,无毒无污染、高热

电势率和低热导,是一种很有前途的中温热电材料。因此吸引了国内外学者从实验与理论两个方面进行相关研究。Godlewska 等<sup>[3]</sup>通过自蔓延反应及热压制备出 Mg<sub>2</sub>Si 致密烧结块,随后使用 X 射线衍射、扫描电镜和 X 射线能量色散谱对反应物的成分及

收稿日期: 2013-09-22; 收到修改稿日期: 2013-10-31

基金项目: 国家自然科学基金(61306007)、河南省自然科学基金(2011B140015)、河南省青年骨干教师基金(2012GGJS-152)、南阳师范学院高层次人才科研启动基金(nytc2006k106, ZX2012021)

作者简介: 张 帅(1978—),男,硕士,讲师,主要从事团簇分子结构与物性方面的研究。

E-mail: cug\_zhang@163.com

导师简介: 李根全(1961—),男,博士,教授,主要从事团簇电子结构方面的研究。E-mail: genquanli\_1961@163.com

微结构进行了研究。Yang 等<sup>[4]</sup>使用放电等离子体烧结技术综合、制备出  $Mg_2Si$  热电发生器。Zhou 等<sup>[5]</sup>利用固态反应和微波辐射技术制备出  $Mg_2Si$  热电材料,并对其结构与相的组成进行了 X 射线衍射分析。Tani 等<sup>[6]</sup>采用第一性原理方法结合线性响应方法研究了  $Mg_2Si$  和  $Mg_2Ge$  的晶格动力学特性,得到比热容和德拜温度随温度的变化关系。Akasaka 等<sup>[7]</sup>利用全势线性缀加平面波方法计算了  $n$  型掺杂和  $p$  型掺杂  $Mg_2Si$  的电子结构,并结合玻尔兹曼方程计算了它们的传输性质。彭华等<sup>[8]</sup>通过使用全势线性缀加平面波法,计算了  $Mg_2Si$  的几何结构和电子性质,获得了晶格参数、电子态密度和能带等数据。计算结果表明  $Mg_2Si$  是一种间接带隙半导体( $E_g = 0.20$  eV)。陈茜等<sup>[9]</sup>采用第一性原理赝势平面波方法对  $Mg_2Si$  及掺杂  $Mg_2Si$  的能带结构、态密度、介电函数、折射率与吸收谱进行了理论研究。他们发现掺杂显著地影响了  $Mg_2Si$  费米面的位置,静态光学参数与费米面附近的能带结构变化较大。然而,到目前为止在理论及实验上,对  $Mg_2Si_n$  团簇的结构、稳定性及光谱性质的系统研究还未见报道。由于密度泛函理论已经成功的应用于分子结构与光谱性质的研究<sup>[10-12]</sup>,因此本文基于第一性原理,在 6-311G (d) 基组水平上选用 B3LYP 方法对  $Mg_2Si_n$  ( $n=1\sim 9$ ) 团簇的几何结构进行了优化,确定了最低能量构型,随后分析了  $Mg_2Si_n$  团簇的稳定性、红外(IR)及拉曼光谱性质。该研究目的在于为合金团簇的理论研究及各种硅基合金材料的制备提供有益的理论数据。

## 2 计算方法

综合考虑到计算精度与耗时,采用含有电子相关效应的密度泛函理论方法 B3LYP<sup>[13]</sup>,选择 6-311G (d) 基组,使用 Gaussian 09 程序包<sup>[14]</sup>对  $Mg_2Si_n$  ( $n=1\sim 9$ ) 团簇各种不同的拓扑结构(例如一维、二维、三维)进行了结构优化与频率计算。计算中能量收敛精度优于  $10^{-6}$  (a. u.)。  $Mg_2Si_n$  ( $n=1\sim 9$ ) 团簇的初始构型设计如下:一开始直接推测初始构型,然后在已公开发表文献的基础上(如  $Si_n$ 、 $XSi_n$  与  $X_2Si_n$  团簇的最低能量构型),在构型的任意位置用 Mg 原子进行戴帽、置换与填充,最后针对不同的异构体构型和多种自旋多重态(1、3、5)进行结构优化,把能量最低并且不含有虚频的结构确定为团簇的基态结构。对所有优化好的构型都进行了频率分析,假如出现虚频,则依照振动方向调节分子内坐标,做进一步优

化,直至虚频消失,确保得到的构型是势能面上的局域极小点。为了保证计算的准确性,对  $Mg_2Si_n$  ( $n=1\sim 9$ ) 团簇构型也进行了结构搜索。搜索采用卡里普索(Calypso)结构预测方法<sup>[15-16]</sup>,得到的结构和所列出的低能结构序列一致。为了进一步验证计算方法的合理性,计算了二聚体  $Si_2$  与  $Mg_2$  的键长与振动频率,得到的结果分别为(0.2167 nm, 540.37  $cm^{-1}$ )、(0.3927 nm, 44.92  $cm^{-1}$ ),与实验结果(0.2246 nm, 510.98  $cm^{-1}$ )<sup>[17]</sup>、(0.3891 nm, 45  $cm^{-1}$ )<sup>[18]</sup> 基本一致。

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 团簇的平衡几何构型分析

对于  $Mg_2Si_n$  ( $n=1\sim 9$ ) 团簇,经过优化得到的异构体较多,对于同一尺寸,仅列出了基态结构与两个能量较低的亚稳态结构,如图 1 所示,根据能量的高低依次编号为  $na$ 、 $nb$  与  $nc$ ,每一个异构体的对称性与自旋多重态都在构型的下方列出:

$Mg_2Si$ : 如图 1 中 1a 所示,  $Mg_2Si$  的基态为具有  $C_{2v}$  对称的等腰三角形,电子态为  $^3B_1$ , Mg—Mg 与 Mg—Si 键长分别为 0.31 nm, 0.26 nm 与 0.26 nm, 与二聚体  $Si_2$  的 Si—Si 键长 0.2167 nm 相比,键长变长,表明 Si—Mg 键有所减弱,一定水平上有利于体系活性的提高。

$Mg_2Si_2$ : 基态结构如图 1 中 2a 所示,是具有  $C_s$  对称性的平面菱形结构,电子态  $^1A'$ , 含有两个 Mg—Si 键、一个 Mg—Mg 键与一个 Si—Si 键。亚稳态结构 2b 是一个对称性为  $C_1$  的三角锥结构。亚稳态 2c 则是对称性为  $C_{2v}$  的蝴蝶结构,电子态为  $^1A_1$ 。亚稳态结构 2b 与 2c 的能量分别比 2a 高 0.10 eV、0.59 eV。

$Mg_2Si_3$ : 最低能量结构如图 1 中 3a 所示,是一个对称性为  $C_{2v}$ , 电子态为  $^1A_1$  的四角锥,由  $Si_5$ <sup>[19]</sup> 的基态结构可以看出,分别以两个 Mg 原子取代两个 Si 原子即可得到该结构。亚稳态结构如图 1 中 3b 与 3c 所示,分别为具有  $C_1$ 、 $D_{3h}$  对称性的立体结构,其能量分别比基态高 0.03 eV、0.87 eV。

$Mg_2Si_4$ : 最低能量结构为具有  $C_s$  对称性的四角双锥,如图 1 中 4a 所示,其可视为在 3a 构型的基础上吸附一个 Si 原子而形成的。亚稳态异构体 4b、4c 分别为具有  $C_2$  对称性的三棱柱、 $D_{2h}$  对称性的四角双锥,它们的能量分别比基态高 0.20 eV、0.86 eV。

$Mg_2Si_5$ : 如图 1 所示,基态为具有  $C_s$  对称性的 5a,可认为是在 4a 构型的基础上吸附一个 Si 原子

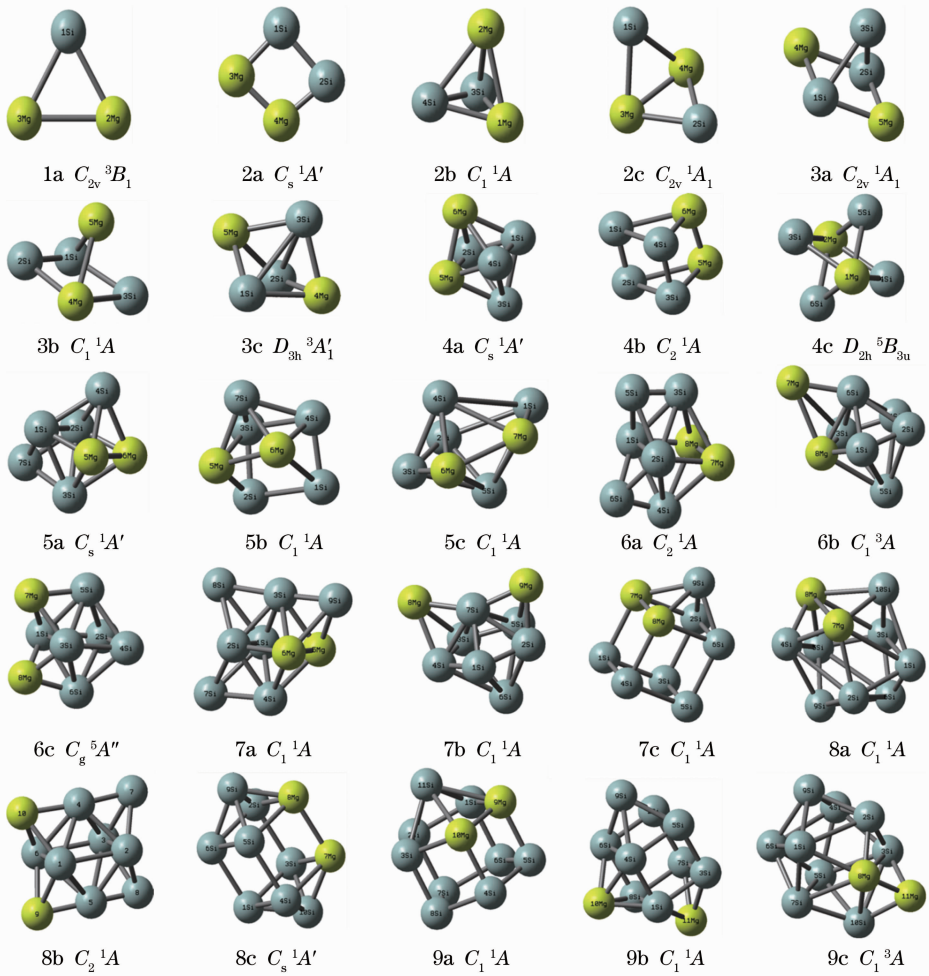


图 1  $Mg_2Si_n$  ( $n=1\sim 9$ ) 团簇的几何结构

Fig. 1 Geometric structures of  $Mg_2Si_n$  ( $n=1\sim 9$ ) clusters

而形成的。在 4b 构型的基础上带帽一个 Si 原子可以得到亚稳态结构 5b, 亚稳态结构 5c 则是具有  $C_1$  对称性的五角双锥。它们的能量分别比基态高 0.11 eV、0.17 eV。

$Mg_2Si_6$ : 基态结构如图 1 中 6a 所示, 为具有  $C_2$  对称性的立体结构, 自旋单重态, 可看作是在 5a 构型的基础上戴帽一个 Si 原子而形成。其余两个同分异构体分别为在 5c 基础上戴帽一个 Mg 原子的 6b( $C_1$ )、4a 基础上戴帽两个 Mg 原子的 6c( $C_s$ )。这两种构型的能量分别比基态高 0.79 eV、0.92 eV。

$Mg_2Si_7$ : 优化  $Mg_2Si_7$  得到如图 1 所示的 3 种构型 7a-7c, 最低能量结构为如图 1 所示的 7a( $C_1$ ), 电子态为  $^1A$ , 可视为在 6a 构型的基础上戴帽一个 Si 原子而形成。亚稳态结构 7b( $C_1$ ) 可看作是在 6b 构型的基础上戴帽一个 Si 原子而形成。亚稳态结构 7c( $C_1$ ) 为在正六面体一端戴帽一个 Si 原子的立体结构。7b 与 7c 构型的能量分别比基态高出 0.14 eV、0.27 eV。

$Mg_2Si_8$ : 最低能量结构如图 1 中 8a 所示, 为具有

$C_1$  对称性、自旋单重态的立体结构。8b( $C_2$ ) 可视为在 7a 基础上戴帽一个 Si 原子而形成的立体结构, 8c ( $C_s$ ) 则可看作是在 7c 基础上一个 Si 原子而形成的立体结构, 它们的能量分别比基态高 0.14 eV、0.60 eV。

$Mg_2Si_9$ : 基态如图 1 中 9a 所示, 为具有  $C_1$  对称性的立体结构, 它可看作是在正五棱柱的基础上戴帽 1 个 Si 原子形成的。9b 为 8c 构型的基础上戴帽一个原子而形成且能量较 9a 仅高 0.10 eV, 另外一种亚稳态结构 9c 的能量比基态高 0.97 eV。

通过上述的讨论发现, 当  $n \leq 2$  时,  $Mg_2Si_n$  团簇的最低能量结构为平面结构, 当  $n \geq 3$  时体系的结构则为立体结构。  $Mg_2Si_n$  构型一般是在  $Mg_2Si_{n-1}$  构型的基础上戴帽一个 Si 原子或 Mg 原子而形成的。

### 3.2 团簇的稳定性分析

为了进一步分析  $Mg_2Si_n$  ( $n=1\sim 9$ ) 团簇的稳定性, 对团簇最低能量结构的平均结合能  $E_b$ 、能量二阶差分  $\Delta_2 E$ 、分裂能  $E_f$  与能隙  $E_{gap}$  进行了计算, 并给出其随团簇尺寸变化的规律, 如图 2(a)~(c) 所

示。 $E_b$ 、 $\Delta_2 E$ 、 $E_f$  与  $E_{\text{gap}}$  的计算公式如下<sup>[20]</sup>：

$$E_b = [nE(\text{Si}) + 2E(\text{Mg}) - E(\text{Mg}_2\text{Si}_n)] / (n + 2), \quad (1)$$

$$E_f = E(\text{Mg}_2\text{Si}_{n-1}) + E(\text{Si}) - E(\text{Mg}_2\text{Si}_n), \quad (2)$$

$$\Delta_2 E = E(\text{Mg}_2\text{Si}_{n+1}) + E(\text{Mg}_2\text{Si}_{n-1}) - 2E(\text{Mg}_2\text{Si}_n), \quad (3)$$

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}, \quad (4)$$

(1)~(3)式中  $E(\text{Si})$ 、 $E(\text{Si}_n)$ 、 $E(\text{Mg})$ 、 $E(\text{Mg}_2\text{Si}_n)$ 、 $E(\text{Mg}_2\text{Si}_{n-1})$  与  $E(\text{Mg}_2\text{Si}_{n+1})$  分别表示对应团簇或原子最低能量结构的总能量。(4)式中  $E_{\text{LUMO}}$  与  $E_{\text{HOMO}}$  则代表对应团簇最低能量结构的最低未占据轨道与最高占据分子轨道的能量。

为了研究镁原子掺杂对纯硅团簇的影响,比较了纯硅团簇<sup>[17]</sup>与掺杂团簇的平均结合能  $E_b$  与能隙  $E_{\text{gap}}$ 。图 2(a)为  $\text{Mg}_2\text{Si}_n$  ( $n=1\sim 9$ ) 团簇最低能量结构的平均结合能  $E_b$  随 Si 原子数变化的曲线,峰值对应的那些团簇相比其邻近团簇更加稳定。从图 2(a)可以发现: $\text{Mg}_2\text{Si}_n$  团簇的平均结合能  $E_b$  随着 Si 原子数目的增加而逐渐增大,其中当  $n=1\sim 6$  时,

$E_b$  显著增加;当  $n\geq 7$  时, $E_b$  增长速度减缓,曲线趋于平缓。此外由图 2(a)还可以发现,与纯硅<sup>[19]</sup>团簇相比,掺杂团簇的结合能明显比较小,这说明 Mg 原子的掺杂提高了纯硅团簇的化学活性。图 2(b)给出了分裂能  $E_f$  及能量二阶差分  $\Delta_2 E$  随 Si 原子数变化的特征曲线,两条曲线的变化规律基本一致,都呈现峰谷振荡变化趋势。当  $n=4, 6, 8$  时, $\text{Mg}_2\text{Si}_n$  团簇的  $E_f$  出现峰值,表明  $\text{Mg}_2\text{Si}_4$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}_6$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}_8$  团簇的稳定性相对较大,其中  $D(4, 3)$  最大,说明从该团簇上分裂出一个硅原子需要较多的能量,即  $\text{Mg}_2\text{Si}_4$  团簇是  $\text{Mg}_2\text{Si}_n$  ( $n=1\sim 9$ ) 团簇中稳定性最强的团簇。 $\text{Mg}_2\text{Si}_n$  团簇的  $\Delta_2 E$  随 Si 原子数的增加在峰谷之间跳跃,表现出明显的“奇-偶”振荡现象。当  $n$  为偶数(2、4、6、8)时,均出现峰值,这意味着对应团簇的稳定性相对其邻近团簇较强,其中以  $n=4$  为最大,这可能是由于电子配对效应的影响,导致具有封闭的电子壳层结构的偶数团簇比具有开放电子壳层结构的奇数团簇相对更为稳定。

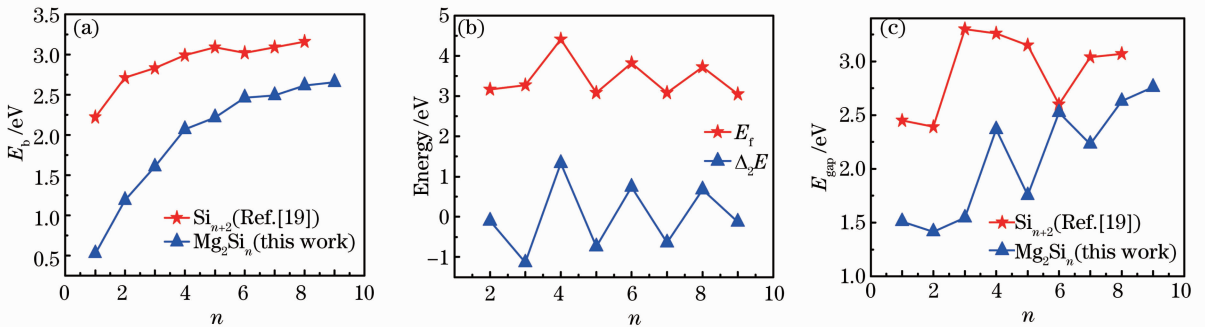


图 2 最低能量结构  $\text{Mg}_2\text{Si}_n$  ( $n=1\sim 9$ ) 团簇的平均结合能  $E_b$ , 分裂能  $E_f$ , 二阶能量差分  $\Delta_2 E$  与能隙  $E_{\text{gap}}$  随尺寸变化的规律  
Fig. 2 Size dependence of the averaged binding energy  $E_b$ , fragmentation energy  $E_f$ , second-order energy difference  $\Delta_2 E$  and energy gap  $E_{\text{gap}}$  of the lowest energy structures for  $\text{Mg}_2\text{Si}_n$ ,  $n=1\sim 9$  clusters

图 2(c)给出了基态  $\text{Mg}_2\text{Si}_n$  与纯硅团簇的最高占据分子轨道(HOMO)-最低未占据轨道(LUMO)的能级差-能隙  $E_{\text{gap}}$  随 Si 原子数变化的曲线。从图 2(c)可以清楚地看出  $\text{Mg}_2\text{Si}_n$  团簇的  $E_{\text{gap}}$  呈现起伏变化的趋势,曲线的峰值出现在  $n=4, 6, 9$ , 当  $n=9$  时则出现极大值,说明  $\text{Mg}_2\text{Si}_9$  具有最强的化学稳定性。对比纯硅团簇<sup>[19]</sup>的  $E_{\text{gap}}$ , 发现  $\text{Mg}_2\text{Si}_n$  ( $n=1\sim 9$ ) 团簇的能隙  $E_{\text{gap}}$  小于纯硅团簇,表明 Mg 原子的掺杂降低了纯硅团簇的化学稳定性,这与之前图 2(a)的分析结果是一致的。结合图 2(b)、(c),可以看出  $\text{Mg}_2\text{Si}_4$  与  $\text{Mg}_2\text{Si}_6$  不但具有较高的分裂能与二阶能量差分,而且又有较大的能隙,根据以上观察,可以确定  $\text{Mg}_2\text{Si}_4$  与  $\text{Mg}_2\text{Si}_6$  为  $\text{Mg}_2\text{Si}_n$  团簇的幻数

结构。

### 3.3 团簇的振动频率及光谱分析

对于研究的  $\text{Mg}_2\text{Si}_n$  ( $n=1\sim 9$ ) 团簇,计算了其最低能量构型的振动频率,同时在表 1 中给出了对应的计算结果。频率是推断稳定点的实质,通过最高振动频率可以找到红外光谱中最强振动峰的所在位置,而最低振动频率则可以说明所得结构中是否有虚频存在<sup>[21]</sup>。由表 1 可以发现各个团簇振动频率的波数均为非负值,说明各结构都是势能面上的极小点<sup>[22-23]</sup>。小括号内是相应频率的振动模式(例如 a, b, a'', a', a<sub>1</sub>, b<sub>2</sub> 等),中括号内则是对应频率的红外强度。振动模式是分析其活性的基础,能否在实验中观察到它们则主要取决于红外与拉曼活

性<sup>[24-25]</sup>。 $C_2$  对称性拥有 a 与 b 振动模式呈现为同时具有红外与拉曼活性; $C_{2v}$  对称性具有  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $b_1$  和  $b_2$  振动模式显示为既有红外活性又有拉曼活性; $C_1$  对称性具备 a 振动模式表现为既有红外活性又有拉曼活性; $C_s$  对称性具有  $a''$  与  $a'$  振动模式表现为同时含有红外及拉曼活性。

表 1  $Mg_2Si_n$  ( $n=1\sim 9$ ) 团簇最低能量结构的振动频率与红外光谱强度Table 1 Vibrational frequencies ( $cm^{-1}$ ) and IR spectrum intensities ( $km/mol$ ) of the lowest energy structures for  $Mg_2Si_n$  ( $n=1\sim 9$ ) clusters

Cluster	Frequency (IR intensities)
$Mg_2Si$	120.0744 ( $a_1$ ) [0.0065], 226.1598 ( $b_2$ ) [11.6215], 293.3034 ( $a_1$ ) [0.1218]
$Mg_2Si_2$	42.5789 ( $a''$ ) [0.6210], 126.1619 ( $a'$ ) [10.0607], 185.4137 ( $a'$ ) [12.9099], 193.1152 ( $a'$ ) [10.3783], 320.8064 ( $a'$ ) [14.7554], 516.2553 ( $a'$ ) [2.6839]
$Mg_2Si_3$	61.4700 ( $b_1$ ) [2.2161], 110.3774 ( $a_1$ ) [7.9032], 142.2884 ( $b_2$ ) [5.5115], 198.2419 ( $a_1$ ) [6.3449], 232.3135 [0.0322], 303.1294 ( $a_1$ ) [0.3912], 317.8722 ( $b_1$ ) [11.4784], 356.8749 ( $b_2$ ) [34.1176], 387.8401 ( $a_1$ ) [0.0322]
$Mg_2Si_4$	70.3575 ( $a'$ ) [0.0428], 77.4560 ( $a'$ ) [1.0837], 158.0346 ( $a''$ ) [0.0000], 237.6134 ( $a'$ ) [2.8244], 279.6855 ( $a''$ ) [8.8125], 286.3070 ( $a'$ ) [24.4462], 288.8415 ( $a'$ ) [12.5878], 310.0066 ( $a''$ ) [0.0008], 317.2208 ( $a''$ ) [5.1181], 318.3446 ( $a'$ ) [2.2196], 332.8517 ( $a'$ ) [0.5956], 444.6819 ( $a'$ ) [1.3826]
$Mg_2Si_5$	72.4314 ( $a'$ ) [0.2032], 72.9122 ( $a''$ ) [1.8471], 134.9230 ( $a''$ ) [0.0919], 144.7654 ( $a''$ ) [1.0989], 149.1761 ( $a'$ ) [6.7061], 197.9632 ( $a''$ ) [3.7859], 210.3133 ( $a'$ ) [1.0928], 266.8711 ( $a'$ ) [0.4990], 285.1671 ( $a'$ ) [0.4614], 317.2703 ( $a''$ ) [6.3135], 332.4650 ( $a'$ ) [6.8753], 353.8034 ( $a''$ ) [3.8063], 354.1600 ( $a'$ ) [8.5174], 424.2653 ( $a'$ ) [3.7531], 469.8608 ( $a'$ ) [27.2550]
$Mg_2Si_6$	53.4495 ( $b$ ) [7.3499], 55.5832 ( $a$ ) [1.7208], 80.9832 ( $b$ ) [3.0938], 124.2355 ( $a$ ) [1.3314], 145.8885 ( $b$ ) [2.3937], 165.6097 ( $a$ ) [9.0745], 208.3211 ( $b$ ) [0.7032], 229.6043 ( $a$ ) [1.8205], 248.1902 ( $b$ ) [3.6121], 269.0957 ( $a$ ) [7.5200], 289.8045 ( $b$ ) [1.2103], 301.2954 ( $a$ ) [4.7167], 331.0889 ( $a$ ) [0.0827], 349.6593 ( $b$ ) [3.3426], 358.2727 ( $a$ ) [0.2869], 382.8135 ( $a$ ) [0.9676], 411.3259 ( $b$ ) [3.1996], 412.4404 ( $a$ ) [3.5869]
$Mg_2Si_7$	56.9074 ( $a$ ) [0.1555], 83.0304 ( $a$ ) [3.4341], 116.0798 ( $a$ ) [2.3827], 135.1382 ( $a$ ) [0.4065], 164.6234 ( $a$ ) [3.0762], 167.7570 ( $a$ ) [2.5303], 170.3247 ( $a$ ) [10.9295], 215.3551 ( $a$ ) [3.1110], 223.4220 ( $a$ ) [1.6797], 234.2956 ( $a$ ) [8.0198], 241.6017 ( $a$ ) [3.2684], 280.6847 ( $a$ ) [0.3817], 284.2882 ( $a$ ) [0.6588], 305.4685 ( $a$ ) [6.7251], 313.8212 ( $a$ ) [0.1570], 318.8666 ( $a$ ) [5.0938], 344.8794 ( $a$ ) [6.5207], 363.4145 ( $a$ ) [2.6202], 367.2514 ( $a$ ) [6.8565], 468.5981 ( $a$ ) [24.7505], 540.4575 ( $a$ ) [1.6317]
$Mg_2Si_8$	65.2227 ( $a$ ) [4.8065], 76.6022 ( $a$ ) [0.1275], 95.7975 ( $a$ ) [3.4493], 100.4710 ( $a$ ) [2.9398], 125.1542 ( $a$ ) [14.8815], 128.5852 ( $a$ ) [0.6548], 168.4541 ( $a$ ) [0.8464], 203.0332 ( $a$ ) [3.1773], 217.9553 ( $a$ ) [3.4349], 223.9683 ( $a$ ) [0.0004], 250.3719 ( $a$ ) [0.6406], 256.4266 ( $a$ ) [1.3710], 271.3200 ( $a$ ) [4.8413], 289.5704 ( $a$ ) [13.6147], 305.5503 ( $a$ ) [0.8388], 307.3344 ( $a$ ) [0.0915], 348.2451 ( $a$ ) [6.0200], 349.8313 ( $a$ ) [0.0096], 363.4440 ( $a$ ) [0.1486], 379.7866 ( $a$ ) [3.4809], 422.6807 ( $a$ ) [1.7742], 438.8088 ( $a$ ) [2.1042], 461.6569 ( $a$ ) [0.0179], 464.6316 ( $a$ ) [0.1786]
$Mg_2Si_9$	58.2487 ( $a$ ) [0.3018], 75.6966 ( $a$ ) [3.9334], 93.3930 ( $a$ ) [4.6564], 118.7730 ( $a$ ) [3.0889], 124.4109 ( $a$ ) [0.3925], 140.6419 ( $a$ ) [1.7770], 140.8823 ( $a$ ) [0.0407], 148.3631 ( $a$ ) [3.6230], 162.2375 ( $a$ ) [0.1838], 189.2666 ( $a$ ) [4.7600], 204.1193 ( $a$ ) [0.3276], 219.0462 ( $a$ ) [6.6791], 227.0538 ( $a$ ) [7.2204], 233.6814 ( $a$ ) [0.4267], 252.4494 ( $a$ ) [3.7932], 260.8202 ( $a$ ) [0.2951], 261.4693 ( $a$ ) [6.4712], 276.3555 ( $a$ ) [1.0614], 283.4125 ( $a$ ) [2.9563], 296.1060 ( $a$ ) [0.5918], 311.2307 ( $a$ ) [0.4324], 313.8805 ( $a$ ) [0.5880], 344.1542 ( $a$ ) [2.0388], 363.9384 ( $a$ ) [0.1944], 437.2483 ( $a$ ) [1.7508], 487.5231 ( $a$ ) [3.1185], 494.4757 ( $a$ ) [6.1421]

由表 1 可以发现  $Mg_2Si_n$  ( $n=1\sim 9$ ) 团簇最低能量构型的最高频率分别为 293.3034、516.2553、387.8401、444.6819、469.8608、412.4404、540.4575、464.6316、494.4757  $cm^{-1}$ , 其对应的红外强度则为 0.1218、2.6839、0.0322、1.3826、27.2550、3.5869、

1.6317、0.1786、6.1421  $km/mol$ 。有一些振动频率的红外强度很小甚至接近于零, 表明这些频率有可能被背景噪声掩盖或难以在实验中观察到。

红外与拉曼光谱都属分子振动光谱, 振动基团的偶极矩与极化率的微小改变分别对它们影响较

大,其中红外光谱是由于分子中的基团吸收红外光产生振动,致使分子的电荷分布或偶极矩变化形成的,而拉曼光谱则是由于键上电子云分布产生瞬间变形引起暂时极化,导致极化率发生变化,产生诱导偶极,当返回基态时形成散射。为了进一步研究双Mg原子掺杂硅团簇的稳定结构,对获得的团簇最低能量结构的红外及拉曼光谱进行分析是有意义的。幻数结构团簇  $Mg_2Si_4$  与  $Mg_2Si_6$  的红外及拉曼光谱如图 3(a)~(d)所示,图中 IR 光谱中横坐标是波数( $cm^{-1}$ ),而纵坐标是强度( $km/mol$ );Raman 光谱中横坐标同样是波数,纵坐标是活性。

由图 3(a)可以看出, $Mg_2Si_4$  团簇的红外光谱中仅有一个较强的振动峰( $286.31 cm^{-1}$ ),其振动模式为 Mg5、Mg6、Si2 与 Si4 4 个原子之间的拉伸振动。在波数  $318.34 cm^{-1}$  处存在一个振动较弱的弱峰,该处的振动模式为 Si2 与 Si4 两个原子之间的摇摆振动。其他振动峰的峰值接近于零,这可能是由于团簇具有较高的对称性,外场很难引发系统的偶极距发生改变而形成的。图 3(b)给出  $Mg_2Si_4$  的拉曼光

谱,其中有 4 个较强的振动峰,最强的振动峰位于波数为  $332.85 cm^{-1}$  处,振动模式归属于 Mg5、Mg6、Si2 与 Si4 4 个原子之间的伸缩振动,其偏振比为 0.0094,振动模式的对称性较强。三个次强峰中,一个位于波数  $237.61 cm^{-1}$  处,振动模式为 Mg5、Mg6、Si2 与 Si4 4 个原子之间的呼吸振动,偏振比为 0.3188。第二个位于波数  $288.84 cm^{-1}$  处,振动模式为 Mg5、Si3 围绕 Si2、Si4 做摇摆振动,偏振比为 0.0702。第三个位于波数  $444.68 cm^{-1}$  处,振动模式为 Si3、Si1 两个原子之间的伸缩摇摆振动,偏振比为 0.0219。此外还存在一个弱峰,位于波数  $77.46 cm^{-1}$  处,振动模式为 Mg5、Mg6 围绕 Si2、Si4 做摇摆振动,偏振比为 0.7495。结合图 3(a)、(b)可以发现  $Mg_2Si_4$  团簇的红外强振动峰局限于波数  $286.31 cm^{-1}$  处,说明团簇的红外活性在该频率表现尚可;而  $Mg_2Si_4$  团簇的拉曼活性强振动峰则主要分布于波数  $237.61 cm^{-1} \sim 444.68 cm^{-1}$  之间,说明团簇的拉曼活性在较高频段内表现较好。

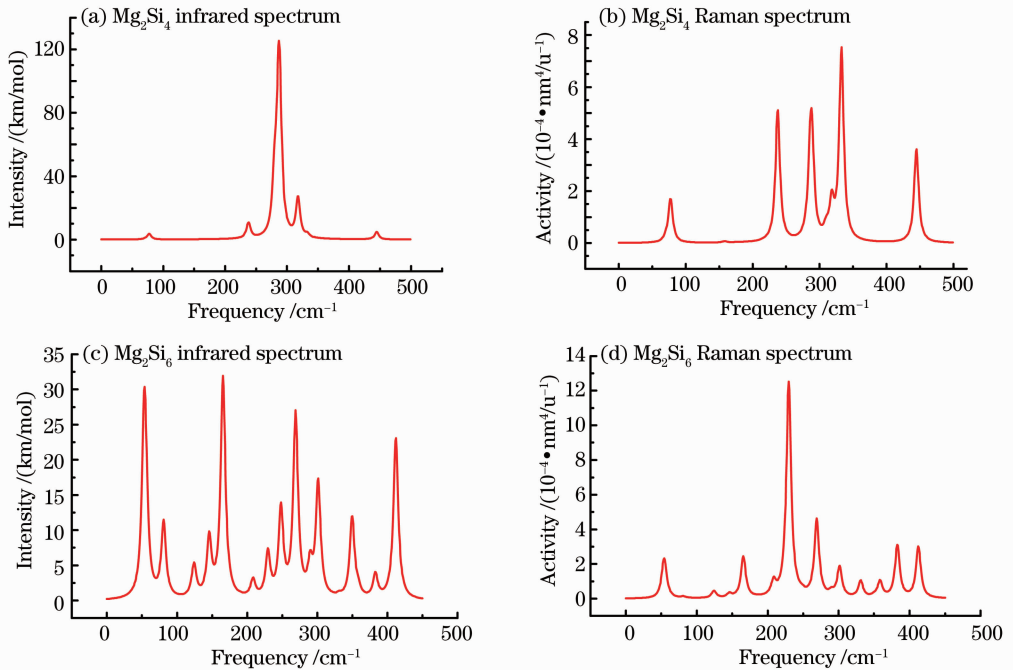


图 3  $Mg_2Si_4$  和  $Mg_2Si_6$  团簇的红外及拉曼光谱( $1u=1.6605 \times 10^{-27} kg$ )

Fig. 3 Infrared and Raman spectra of  $Mg_2Si_4$  and  $Mg_2Si_6$  clusters ( $1u=1.6605 \times 10^{-27} kg$ )

$Mg_2Si_6$  团簇的红外光谱如图 3(c)所示,存在 4 个较强的振动峰,其中最强的振动峰位于波数为  $165.61 cm^{-1}$  处,该处的振动模式为 Si1—Si3, Si2—Si4 原子之间的摇摆振动。在余下的三个次强峰中,一个位于波数为  $53.45 cm^{-1}$  处,振动模式为 Mg8—Si3, Mg7—Si4 原子之间的伸缩振动。另一个位于

$269.10 cm^{-1}$  处,振动模式为 Mg7—Mg8 原子之间的伸缩振动。最后一个位于  $412.44 cm^{-1}$  处,振动模式为 Si1、Si2、Si3、Si4 4 个原子之间的呼吸振动。在波数为  $208.32 cm^{-1}$  处,红外光谱出现峰值最小值,强度仅为  $0.7032 km/mol$ ,振动模式为 Mg7 与 Mg8 原子围绕 Si3 原子做的摇摆振动。由图 3(c)可以发现  $Mg_2Si_6$  团簇

的红外强振动峰均匀分布在整個频段内且数值较大,同时还存在很多个红外弱振动峰,表明  $Mg_2Si_6$  团簇的红外活性在整个频段内都表现较好。图 3(d) 给出了  $Mg_2Si_6$  团簇的拉曼光谱,仅在波数  $229.60\text{ cm}^{-1}$  处发现一个较强振动峰,对应振动模式为 Mg7 与 Mg8 两个原子之间的伸缩振动,偏振比为 0.1399,振动模式有强对称性。另外在波数  $229.60\sim 414.90\text{ cm}^{-1}$  之间出现多个拉曼弱峰,表明在较高频段内团簇的拉曼活性表现尚可。结合图 3(c)、(d) 可以发现  $Mg_2Si_6$  团簇红外最强峰出现在波数  $165.61\text{ cm}^{-1}$  处,而拉曼活性最强峰则出现在波数  $229.60\text{ cm}^{-1}$  处,说明团簇在波数  $165.61\sim 229.60\text{ cm}^{-1}$  频段内的红外和拉曼活性表现的最好。

总的来看,在红外活性方面, $Mg_2Si_4$  团簇的红外强振动峰只有一个,而  $Mg_2Si_6$  团簇则具有较多的红外较强振动峰,且均匀分布在整個频段内,其红外活性表现的更好;在拉曼活性方面, $Mg_2Si_4$  团簇具有多个拉曼较强振动峰并且多分布于较高频段,而  $Mg_2Si_6$  团簇在较高频段内只有一个强振动峰与多个振动弱峰,其拉曼活性弱于  $Mg_2Si_4$  团簇。

## 4 结 论

利用密度泛函理论中的 B3LYP 方法,在 6-311G(d) 基组水平上研究了  $Mg_2Si_n$  ( $n=1\sim 9$ ) 团簇的平衡几何结构、稳定性、红外与拉曼光谱性质。研究结果表明:当  $n\geq 3$ ,  $Mg_2Si_n$  团簇基态构型均为立体结构, $n=1,2$  时则为平面结构;掺杂使得纯硅团簇的电子性质发生了明显的变化,使其平均结合能降低、能隙减小,降低了主团簇的化学稳定性; $Mg_2Si_4$  与  $Mg_2Si_6$  为  $Mg_2Si_n$  团簇的幻数结构;在相同的观察频段内, $Mg_2Si_4$  团簇的拉曼活性表现的较好,与之相反  $Mg_2Si_6$  团簇的红外活性则表现的较好。

## 参 考 文 献

- Jiang Hongyi, Zhang Lianmeng. Progress in research on Mg-Si based thermoelectric compounds [J]. Materials Review, 2002, 16(3): 20-22.  
姜洪义, 张联盟. Mg-Si 基热电化合物的研究现状[J]. 材料导报, 2002, 16(3): 20-22.
- Xiong Wei, Qin Xiaofu, Wang Li. Progress in study on  $Mg_2Si$  intermetallic compound [J]. Materials Review, 2005, 19(6): 4-7.  
熊 伟, 秦晓芙, 王 莉. 金属间化合物  $Mg_2Si$  的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(6): 4-7.
- E Godlewska, K Mars, R Mania, *et al.*. Combustion synthesis of  $Mg_2Si$  [J]. Intermetallics, 2011, 19(12): 1983-1988.
- M J Yang, L M Zhang, Q Shen. Synthesis and sintering of

- $Mg_2Si$  thermoelectric generator by spark plasma sintering [J]. J Wuhan Univ Technol, 2008, 23(6): 870-873.
- S C Zhou, C G Bai. Microwave direct synthesis and thermoelectric properties of  $Mg_2Si$  by solid-state reaction [J]. T Nonferr Metal Soc, 2011, 21(8): 1785-1789.
- J I Tani, H Kido. Lattice dynamics of  $Mg_2Si$  and  $Mg_2Ge$  compounds from first-principles calculations [J]. Comput Mater Sci, 2008, 42(3): 531-536.
- M Akasaka, T Iida, A Matsumoto, *et al.*. The thermoelectric properties of bulk crystalline n- and p-type  $Mg_2Si$  prepared by the vertical Bridgman method [J]. J Appl Phys, 2008, 104(1): 013703.
- Peng Hua, Wang Chunlei, Li Jichao, *et al.*. Theoretical investigation of the electronic structure and thermoelectric transport property of  $Mg_2Si$  [J]. Acta Physica Sinica, 2010, 59(6): 4123-4129.  
彭 华, 王春雷, 李吉超, 等.  $Mg_2Si$  的电子结构和热电输运性质的理论研究[J]. 物理学报, 2010, 59(6): 4123-4129.
- Chen Qian, Xie Quan, Yang Chuanghua, *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of  $Mg_2Si$  with doping [J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(1): 229-235.  
陈 茜, 谢 泉, 杨创华, 等. 掺杂  $Mg_2Si$  电子结构及光学性质的第一性原理计算[J]. 光学学报, 2009, 29(1): 229-235.
- Mao Xiaoli, Ge Yixian, Ma Tao, *et al.*. First-principle of the electronic structure and optical property of  $LaBr_3$  under high pressure [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(2): 0216002.  
冒晓莉, 葛益娴, 马 涛, 等. 高压下  $LaBr_3$  电子结构与光学性质的第一性原理[J]. 光学学报, 2013, 33(2): 0216002.
- Yan Wanjun, Zhou Shiyun, Xie Quan, *et al.*. Effect of Al doping concentration on electronic and optical properties of  $CrSi_2$  [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(5): 0516003.  
闫万珺, 周士芸, 谢 泉, 等. Al 掺杂浓度对  $CrSi_2$  电子结构及光学性质的影响[J]. 光学学报, 2012, 32(5): 0516003.
- Yan Wanjun, Zhang Chunhong, Gui Fang, *et al.*. Electronic structure and optical properties of stressed  $\beta\text{-FeSi}_2$  [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(7): 0716001.  
闫万珺, 张春红, 桂 放, 等. 应力调制下  $\beta\text{-FeSi}_2$  电子结构及光学性质[J]. 光学学报, 2013, 33(7): 0716001.
- C Lee, W Yang, R G Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. Phys Rev B, 1988, 37(2): 785-789.
- M J Frisch, F R Clemente, G W Trucks, *et al.*. Gaussian 09 Rev C.01 [CP]. Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 2009.
- J Lv, Y C Wang, L Zhu, *et al.*. Particle-swarm structure prediction on clusters [J]. J Chem Phys, 2012, 137(8): 084104.
- C Lu, M S Miao, Y M Ma. Structural evolution of carbon dioxide under high pressure [J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(38): 14167-14171.
- K P Huber, G Herzberg. Constants of Diatomic Molecules [M]. New York: Van Nostrand/Reinhold, 1979. 125-126.
- F Ruetter, M Sanchez, R Anez, *et al.*. Diatomic molecule data for parametric methods [J]. J Mol Struct: THEOCHEM, 2005, 729(1): 19-37.
- C Pouchan, D Bégué, D Y Zhang. Between geometry, stability, and polarizability: density functional theory studies of silicon clusters  $Si_n$  ( $n=3\sim 10$ ) [J]. J Chem Phys, 2004, 121(10): 4628-4634.
- F C Chuang, Y Y Hsieh, C C Hsu, *et al.*. Geometries and stabilities of Ag-doped  $Si_n$  ( $n=1\sim 13$ ) clusters: a first-principles study [J]. J Chem Phys, 2007, 127(14): 144313.
- Zhang Xiurong, Gao Conghua, Hong Lingli. Theoretical study of geometrical structures and properties of  $Pt_nNi_m$  ( $n+m=6, n, m\neq 0$ ) clusters [J]. Acta Photonica Sinica, 2009, 38(12): 3109-3115.  
张秀荣, 高从花, 洪伶俐.  $Pt_nNi_m$  ( $n+m=6, n, m\neq 0$ ) 团簇结构

- 与性质的理论研究[J]. 光子学报, 2009, 38(12): 3109–3115.
- 22 Ma Deming, Shi Wei, Li Enling, *et al.*. Structure and photoelectron energy spectrum of  $\text{Ga}_2\text{As}_n$  ion clusters [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(4): 1032–1037.  
马德明, 施 卫, 李恩玲, 等.  $\text{Ga}_2\text{As}_n$  离子团簇结构与其光电子能谱研究[J]. 光学学报, 2009, 29(4): 1032–1037.
- 23 Li Enling, Ma Deming, Liu Mancang, *et al.*. Structure and photoelectron energy spectrum of  $\text{Ga}_2\text{As}_n$  ion clusters [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(12): 3248–3254.  
李恩玲, 马德明, 刘满仓, 等. 氮化镓中性和离子团簇结构与振动光谱的研究[J]. 光学学报, 2009, 29(12): 3248–3254.
- 24 Zhang Xiurong, Gao Conghua, Wu Liqing, *et al.*. The theory study of electronic structures and spectram properties of  $\text{W}_n\text{Ni}_m$  ( $n+m \leq 7; m=1,2$ ) clusters [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(8): 5429–5438.  
张秀荣, 高从花, 吴礼清, 等.  $\text{W}_n\text{Ni}_m$  ( $n+m \leq 7; m=1,2$ ) 团簇电子结构与光谱性质的理论研究[J]. 物理学报, 2010, 59(8): 5429–5438.
- 25 Zhang Xiurong, Li Yang, Yin Lin, *et al.*. Theoretical study on polarities and spectram properties of  $\text{W}_n\text{Ni}_m$  ( $n+m=8$ ) clusters [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(2): 023601.  
张秀荣, 李 扬, 尹 琳, 等.  $\text{W}_n\text{Ni}_m$  ( $n+m=8$ ) 团簇的极性和光谱性质的理论研究[J]. 物理学报, 2013, 62(2): 023601.

栏目编辑: 李志兰