

# $H_mTiSi_n$ ( $m=1\sim 2; n=2\sim 8$ ) 团簇结构、电子性质和 红外光谱的密度泛函理论研究

李小军, 卢雪, 任宏江, 宋瑞娟

西安市环境与食品安全检测工程研究中心, 西安文理学院化学工程学院, 陕西 西安 710065

**摘要** 近些年, 由于硅半导体材料在微电子工业中的潜在应用, 其理论和实验研究备受人们广泛关注。尤其是过渡金属掺杂的硅团簇材料在物理化学性质方面表现了极好的稳定性。这些主要归因于过渡金属含有未填满的  $d$  轨道电子, 可以填充硅团簇表面的空轨道, 减少团簇表面的悬挂键, 进而提高整个掺杂硅团簇的结构稳定性, 同时产生各种特殊光学、磁性和超导等性质。采用密度泛函理论 DFT-B3LYP 方法对  $H_mTiSi_n$  ( $m=1\sim 2; n=2\sim 8$ ) 团簇的几何结构和电子性质进行了理论计算, 讨论了 Ti 掺杂硅团簇  $TiSi_n$  ( $n=2\sim 8$ ) 及其氢化团簇基态结构的变化规律、解离通道和 HOMO-LUMO 能隙等特征。结果表明, 随着 Si 原子数目的增加, 在  $TiSi_n$  ( $n=2\sim 8$ ) 团簇中其掺杂 Ti 原子依次吸附在团簇的棱、面及结构内部。当在掺杂团簇表面吸附氢原子时, 都优于吸附在团簇的硅原子上, 而且绝大多数的氢化结构采纳了  $TiSi_n$  团簇的骨架构型。解离能和 HOMO-LUMO 能隙的分析结果表明在团簇表面吸附两个 H 原子时能够明显提高整个团簇的结构稳定性。二阶能量差分的研究发现  $TiSi_2$  和  $TiSi_6$  团簇相对其他团簇具有较高的稳定性, 同时两个  $H_1TiSi_7$  和  $H_2TiSi_7$  氢化团簇的稳定性更高。此外, 模拟了这些氢化团簇的红外振动特征峰, 对主要特征峰进行了归属。这些研究将为过渡金属掺杂硅基团簇材料的实验制备和表征提供重要的理论参考。

**关键词** 团簇; 氢化物; 几何结构; 电子性质; 红外光谱

**中图分类号:** O641 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)01-0065-08

## 引言

一直以来, 硅团簇作为重要的半导体材料, 在微电子工业中有着潜在的应用价值<sup>[1-5]</sup>, 尤其是过渡金属掺杂的硅团簇, 使得纳米材料和微电子器件的各种性能得以提高<sup>[6-8]</sup>, 其主要归咎于过渡金属含有不同的  $d$  轨道电子, 可以填充硅团簇表面的空轨道, 减少团簇表面的悬挂键数目, 进而提高整个团簇的结构稳定性<sup>[9-11]</sup>。人们对于过渡金属掺杂硅团簇的实验和理论研究做了大量工作, 例如, 在 2009 年, Grubisic 等<sup>[12]</sup>利用化学方法结合光电子能谱研究了  $Si_nLn^+$  ( $Ln=Ho, Gd, Pr, Sm, Eu, Yb; 3\leq n\leq 13$ ) 团簇的电子性质, 认为这类掺杂团簇适合作为磁性硅基组装材料; Fielicke 等<sup>[13-14]</sup>利用红外多光子能谱(IRMPD)研究了  $Si_nTM$  ( $TM=V, Mn, Ag$ ) 的结构和振动光谱特征, 结合密度泛函理论(DFT)预测了它们的平衡构型、电荷分布及 HOMO-LUMO

能隙; 郑卫军等<sup>[15]</sup>采用 DMOL 软件中的 GGA-RPBE 泛函研究了  $Si_{12}V_x^-$  ( $x=1\sim 3$ ) 团簇的几何结构和电子性质, 结果发现  $Si_{12}V_3^-$  团簇是一个钒原子内嵌的双盖帽六棱反锥构型, 而且具有较高的磁矩( $4\mu_B$ )。文献<sup>[16]</sup>报道了采用红外多光子能谱和密度泛函理论相结合的手段研究了  $Si_nNb^+$  ( $n=4\sim 12$ ) 团簇的几何结构和稳定性。通过与实验红外光谱的比较, 确定了这些掺杂团簇的基态结构, 并发现此类掺杂团簇的化学稳定性归属于过渡金属与硅团簇之间强的  $p-d$  杂化。值得一提的是, 氢原子也能够提供电子进而饱和硅团簇表面的悬挂键, 提高团簇的化学稳定性<sup>[17]</sup>。硅氢化合物存在于无定形硅和多孔硅中, 氢在多孔硅的光致发光、无定形的振动光谱和光疲劳现象中都扮演着重要角色。因此, 氢化硅的结构和光谱特征研究对于硅材料的进一步开发和利用有着重要的意义。

过渡金属钛(titanium)原子的最外层电子排布为  $3d^24s^2$ , 具有多种化合价, 这种电子结构决定了它具有独特的物理化

收稿日期: 2017-12-07, 修订日期: 2018-04-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(21603173, 21643014), 陕西省自然科学基金项目(2016JQ5110), 西安市科技计划项目(2016CXWL16, 2016CXWL02, CXY1531WL15)和西安文理学院创新改革试点项目(2016105GG/ZT05(4))资助

作者简介: 李小军, 1981 年生, 西安文理学院化学工程学院副教授 e-mail: xjlicms@yahoo.com

学性质。本工作运用杂化密度泛函 B3LYP 方法研究了  $H_m-TiSi_n$  ( $m=1\sim 2$ ;  $n=2\sim 8$ ) 团簇的稳定几何结构, 分析了它们的解离能、HOMO-LUMO 能隙和红外振动光谱等性质。旨在揭示过渡金属钛原子在硅团簇表面重构以及氢原子吸附机理的理论模型, 为以后此类功能材料的实验研究和表征提供理论依据。

## 1 计算方法

采用 Gaussian09 程序包<sup>[18]</sup>中的杂化密度泛函理论 B3LYP 方法<sup>[19]</sup>对  $H_mTiSi_n$  ( $m=1\sim 2$ ;  $n=2\sim 8$ ) 团簇的几何结构进行优化。其中, 对所有原子采用混合基组的形式, 如 Si 和 H 原子采用 6-311+G(d) 全电子基组, Ti 原子采用含赝势的 LanL2DZ 基组。根据先前研究, 我们发现杂化 B3LYP 方法能够处理掺杂团簇表面的相互作用<sup>[20-21]</sup>, 同时考虑了氢化团簇结构内部的色散力校正<sup>[22]</sup>。为了保证基态

结构的准确性, 我们在充分考虑自旋多重度的基础上, 对每一种团簇尺寸都选取了尽可能多的初始结构进行几何优化。掺杂团簇都是在硅团簇的基础上, 通过替换和吸附 Ti 原子而得到新的团簇模型, 进而对其进行优化计算。为进一步验证团簇是否是势能面上的稳定点, 对其简谐振动频率进行了分析。在获得稳定结构的基础上, 对它们的解离能和 HOMO-LUMO 能隙等性质进行了系统的讨论。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基态结构的几何特征

#### 2.1.1 $TiSi_n$ ( $n=2\sim 8$ ) 团簇基态结构

通过上述方法, 优化了  $H_mTiSi_n$  ( $m=1\sim 2$ ;  $n=2\sim 8$ ) 团簇的所有可能异构体, 图 1 给出了计算得到的  $H_mTiSi_n$  ( $m=1\sim 2$ ;  $n=2\sim 8$ ) 团簇的低能稳定结构, 以“ $n$ -结构(对称性, 电子态)”形式命名, 其相对稳定性顺序为  $na > nb > nc > nd$ 。

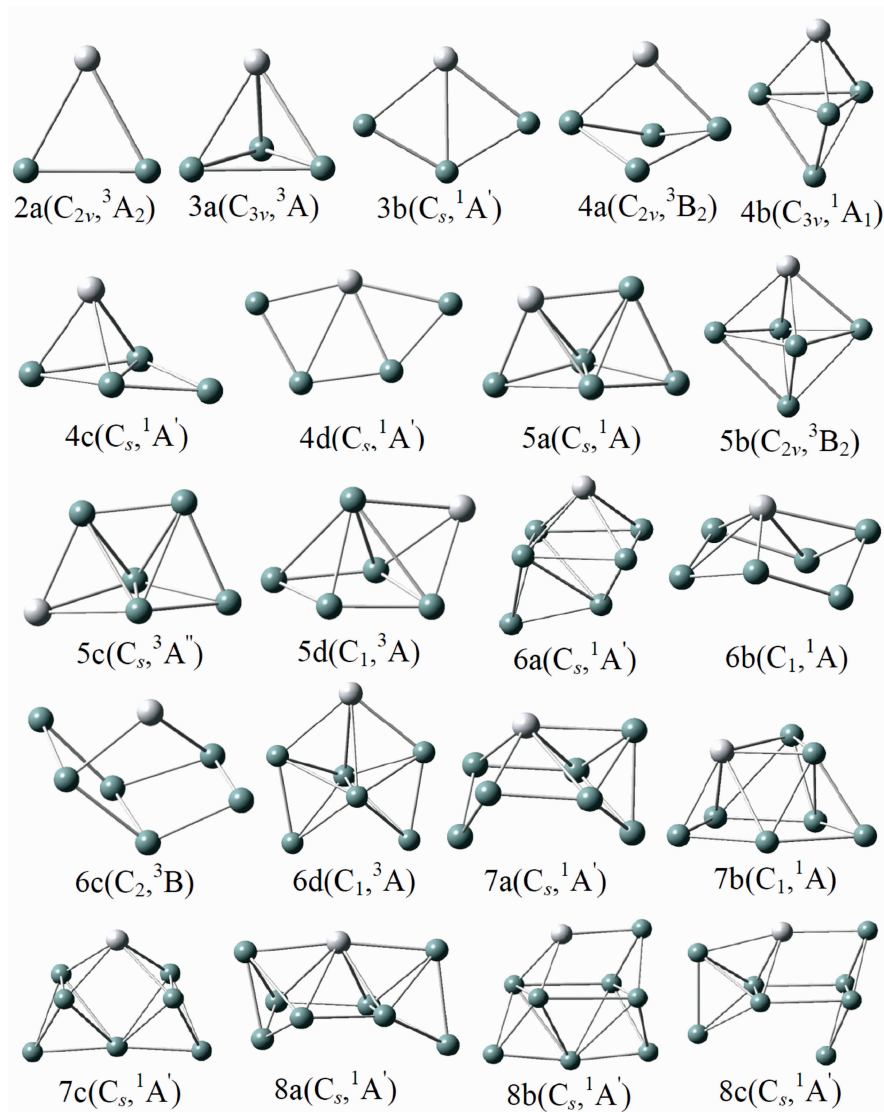


图 1  $TiSi_n$  ( $n=2\sim 8$ ) 团簇的低能稳定结构

Fig. 1 Low-lying structures of the  $TiSi_n$  ( $n=2\sim 8$ ) clusters

TiSi<sub>2</sub>: 预测发现该团簇最稳定构型为 2a 结构, 对称性和电子态分别为 C<sub>2v</sub> 和 <sup>3</sup>A<sub>2</sub>。与先前报道的 LaSi<sub>2</sub> 团簇基态结构相似<sup>[17]</sup>, 都为平面等腰三角形。2a 结构是 Ti 吸附在 Si—Si 棱上形成的“桥型”构型, 与同结构不同自旋态的相比, 其键长和能量各不相同, 2a 的三重态 Ti—Si 键键长为 2.403 Å, Si—Si 键键长 2.274 Å, 而自旋态为 1 和 5 的 Ti—Si 键键长分别为 2.378 和 2.568 Å, Si—Si 键键长分别为 2.276 和 2.205 Å, 并且它们的能量比 2a 结构的能量分别高出约 1.08 和 1.24 eV。

TiSi<sub>3</sub>: 如图 1 所示, 我们预测了两个稳定结构, 分别为 3a 四面体和 3b 的“V 型”结构。根据相对能量比较发现, 3a 结构的能量比 3b 结构要低 0.53 eV, 即 3a 为最稳定构型, 对称性和电子态分别为 C<sub>3v</sub> 和 <sup>3</sup>A<sub>1</sub>, 其类似于 Peng 等<sup>[17]</sup>报道的 LaSi<sub>3</sub> 团簇基态结构和 Lu 等<sup>[23]</sup>报道的 ScSi<sub>3</sub> 团簇稳定结构。值得注意的是, 该 3a 结构是在 2a 结构平面上盖帽一个 Si 原子形成稳定的三角锥构型。对于每个团簇的几何结构我们都通过振动频率来检验其结构稳定性。然而 3b 的平面结构有一个虚频(226.54i cm<sup>-1</sup>), 不能稳定存在, 对此虚频的振动模式坐标进行调整获得稳定的 3b“V 型”结构, 即在 2a 结构的 Ti—Si 棱上吸附一个 Si 原子而形成, 具有 C<sub>s</sub> 对称性。

TiSi<sub>4</sub>: 当 n=4 时, 优化获得了四个稳定构型(4a—4d), 它们相对稳定顺序为 4a>4b>4c>4d, 即 4a 为基态构型, 其对称性和电子态分别为 C<sub>2v</sub> 和 <sup>3</sup>B<sub>2</sub>。4a 结构可以看作是由 Si 原子吸附在 3a 结构的 Ti—Si—Si 平面上形成的三角双锥结构, 与先前 Yang 等<sup>[24]</sup>报道的 EuSi<sub>4</sub> 基态结构一致。4b 结构为 Si 原子吸附在 3a 结构的 Si—Si—Si 平面上形成的三角双锥结构。观察 4c 和 4d 结构我们可以清晰地看出 Si 原子的插入位置不同会造成较大的构型差异, 如 4c 结构可由 Si 原子吸附在 3a 结构的 Si—Si 侧棱上而得到。

TiSi<sub>5</sub>: 优化获得了四个稳定结构(5a—5d), 相对能量依次为 0.09、0.24 和 0.27 eV, 即 5a 为最稳定构型, 其对称性和电子态分别为 C<sub>s</sub> 和 <sup>1</sup>A<sub>1</sub>。分析结构可知 5a 结构可在 4b 三角双锥结构的 Si—Si—Si 侧面吸附一个 Si 原子或者在 4c 结构的右侧盖帽一个 Si 原子而得到, 其结构与 Yang 等<sup>[30]</sup>报道的 EuSi<sub>5</sub> 基态结构是一致的。5a 结构的三重态比单重态能量要高约 0.03 eV, 因此 5a 的单重自旋态为最稳定的基态结构。对比发现 5a 和 5c 的构型相似, 但是 Ti 原子的吸附位置不同, 故不是同一个异构体; 而 5c 结构为 Ti 盖帽在 Si—Si—Si—Si 平面上而得到四角双锥构型。

TiSi<sub>6</sub>: 我们预测发现具有 C<sub>s</sub> 对称性的 6a 结构为最稳定构型, 其电子态为 <sup>1</sup>A<sub>1</sub>, 该结构来自于在 5b 稳定构型的 Si—Si—Si 侧面吸附一个 Si 原子而得到。同时, 6a 和 6b 的稳定结构都为单重态, 它们的能差为 0.20 eV; 然而, 6c 结构是 Ti 原子吸附了两个硅硅平面而处于中间的构型, 6d 结构则是 Ti 原子位于五角双锥的赤道顶点上。

TiSi<sub>7</sub>: 当 n=7 时, 优化获得了 7a—7c 三个不同构型, 相对稳定性顺序为 7a>7b>7c, 即 7a 为最稳定构型, 其对称性和电子态分别为 C<sub>s</sub> 和 <sup>1</sup>A<sub>1</sub>。7a 结构可由一个 Si 原子盖帽

在 6a 结构的 Si—Si—Si 侧面上重构而得到, 7a 结构的三重态能量比其单重态要高约 0.12 eV, 7b 结构的能量比 7a 单重态要高 0.17 eV, 因此选取 7a 结构单重态为该团簇的基态结构。

TiSi<sub>8</sub>: 该团簇我们预测发现具有 C<sub>s</sub> 对称性的 8a 结构为最稳定构型, 其电子态为 <sup>1</sup>A<sub>1</sub>。8a 结构是由 Ti 原子连接了两个三角双锥结构而组成, 也可通过在 7a 基态结构的左侧平面上盖帽一个 Si 原子而得到。根据计算不难发现, 8b 和 8c 结构的能量都比 8a 结构的要高约 0.57 和 0.65 eV。

总之, 我们从图 1 中可以看出, 随着 Si 原子数目的增加, 在 TiSi<sub>n</sub> (n=2~8) 团簇中其掺杂 Ti 原子依次吸附在团簇的棱、面及结构内部。同时, 这些团簇的最稳定构型趋于自旋单重态; 从结构本身来说, 我们也发现掺杂 Ti 原子与硅原子的成键越来越多, 说明 Ti 原子上的轨道电子更多地参与到硅团簇结构中, 使得硅团簇表面悬挂键数目减少和团簇结构稳定性增加。

### 2.1.2 H<sub>m</sub>TiSi<sub>n</sub> (m=1, 2, n=2~8) 团簇基态结构

图 2 是氢化掺杂团簇 H<sub>m</sub>TiSi<sub>n</sub> (m=1~2; n=2~8) 的基态结构, 其结构以 TiSi<sub>n</sub> 掺杂结构为基础, 其中 m 和 n 分别代表 H 和 Si 的原子数目, 该图中基态结构以“n-mH(对称性, 电子态)”形式命名。

H<sub>1</sub>TiSi<sub>2</sub> (m=1~2): 具有 C<sub>s</sub> 对称性的 H<sub>1</sub>TiSi<sub>2</sub> 和 C<sub>2v</sub> 对称性的 H<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub> 结构都是平面构型, 其电子自旋态分别为 <sup>4</sup>A<sub>1</sub> 和 <sup>3</sup>B<sub>1</sub>。H<sub>1</sub>TiSi<sub>2</sub> 团簇因硅原子处吸附一个 H 原子而使得 Ti—Si 键长变长, 分别为 2.575 和 2.504 Å, 其键角 ∠Si—Ti—Si=51.5°; H<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub> 中的两个 H 原子分别对称地吸附在两个 Si 原子上形成 C<sub>2v</sub> 结构, Ti—Si 键长都为 2.442 Å。

H<sub>1</sub>TiSi<sub>3</sub> (m=1~2): 基于 TiSi<sub>3</sub> 的稳定结构, 当在该团簇上吸附一个 H 原子时, 以吸附在三角锥 3a 顶点的硅原子上最稳定, 如图 2 所示。密度泛函理论 B3LYP 级别, 预测得到 Ti—Si 键长分别为 2.485 和 2.682(H) Å; 当吸附第二个 H 原子时, 结果发现以吸附在 3b“V 型”异构体结构上的最稳定, 两个 H 原子对称地吸附在两个硅原子上, 这是因为当过多的 H 原子对称地吸附在 Si 原子上时产生了斥力使 Si—Si 键断裂形成 V 面结构, 其两个 Ti—Si 键长为 2.424 Å。

H<sub>1</sub>TiSi<sub>4</sub> (m=1~2): 通过对比可以发现基态 H<sub>1</sub>TiSi<sub>4</sub> 是对称地变化到 H<sub>2</sub>TiSi<sub>4</sub> 结构, H<sub>2</sub>TiSi<sub>4</sub> 中第 2 个 H 原子吸附在 1H 的对称 Si 原子上, 对称性也由 C<sub>s</sub> 构型变为 C<sub>2v</sub> 构型; 由于 H 原子的吸附致使 Ti—Si 键长也随之发生了改变, H<sub>1</sub>TiSi<sub>4</sub> 结构中 Ti—Si 键长分别为 2.493 和 2.593(H) Å, 而 H<sub>2</sub>TiSi<sub>4</sub> 中 Ti—Si 键长都为 2.517 Å。

H<sub>1</sub>TiSi<sub>5</sub> (m=1~2): 根据 TiSi<sub>5</sub> 的几何构型, 我们优化了 H 原子吸附的稳定结构。结果发现 H<sub>1</sub>TiSi<sub>5</sub> 团簇采纳了 TiSi<sub>5</sub> 的基态构型, 并且其 H 原子优于吸附在该团簇的右侧硅原子上; 但是, 当两个 H 吸附在 TiSi<sub>5</sub> 团簇时, 其稳定结构没有采纳 TiSi<sub>5</sub> 的基态构型, 而是采用了另一个 Ti 掺杂的 TiSi<sub>5</sub> 异构体, 在其团簇的硅原子上吸附两个 H 原子获得最稳定构型, 如图 2 所示。

H<sub>m</sub>TiSi<sub>6</sub> (m=1~2): 该团簇我们选择了多种 TiSi<sub>6</sub> 结构

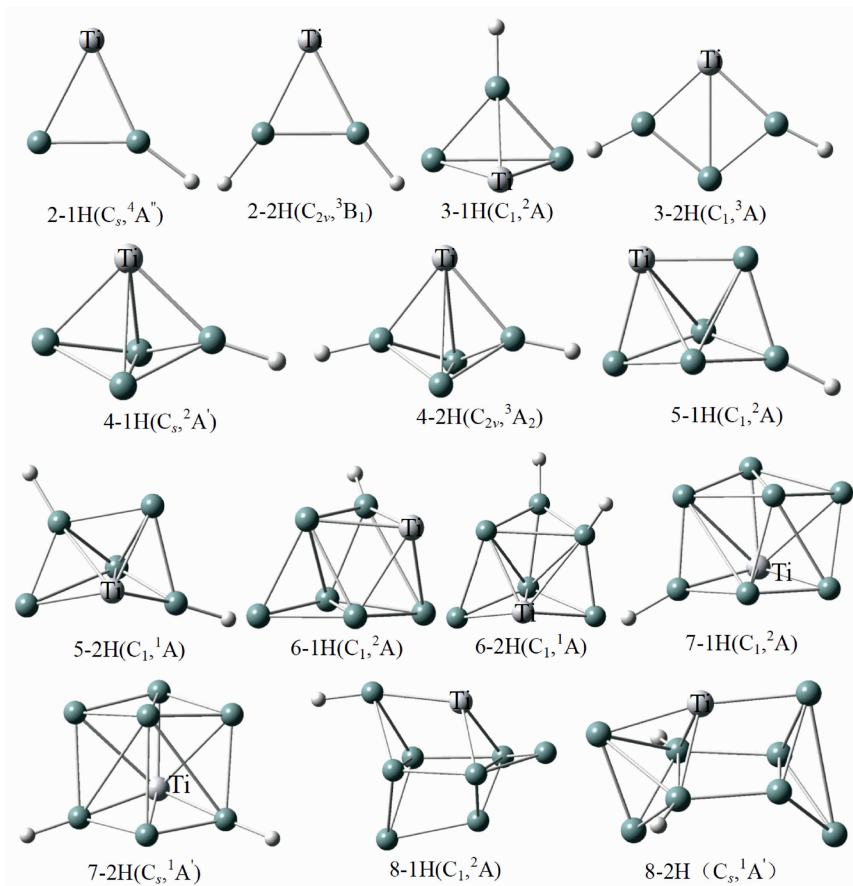


图 2  $H_m TiSi_n$  ( $m=1, 2, n=2\sim 8$ ) 团簇的低能稳定结构

Fig. 2 Low-lying structures of the  $H_m TiSi_n$  ( $m=1, 2, n=2\sim 8$ ) clusters

骨架进行 H 的吸附, 结果发现不管是吸附一个 H 原子还是两个 H 原子, 都得到不同的结构骨架, 而这些结构骨架也不同于我们前面预测的  $TiSi_6$  基态结构。例如, 这些 H 吸附的  $TiSi_6$  结构骨架都为硅原子盖帽的扭曲三角双锥结构, 但是其盖帽的位置则明显不同, 分别在 Si—Si—Si 和 Si—Si—Ti 平面。值得一提的是, 氢原子的吸附都发生在该结构骨架的硅原子上, 而在 Ti 原子上并没有 H 的吸附。

$H_m TiSi_7$  ( $m=1\sim 2$ ): 该团簇结构则比较规整, 都采用了 Ti 掺杂的四棱柱构型, 当一个 H 原子吸附在该团簇时, 则优先吸附在团簇底部的硅原子上, 然而第二个 H 原子对称的吸附在另一侧的 Si 原子位置, 其结构对称性也由  $C_1$  构型变为  $C_s$  构型, 电子态分别为  $^2A$  和  $^1A'$ 。

$H_m TiSi_8$  ( $m=1\sim 2$ ): 当  $n=1, 2$  时, 其氢化结构采用了不同的结构骨架, 其中两个氢对称地吸附在  $TiSi_8$  的基态结构上, 具有  $C_s$  对称性和  $^1A'$  电子自旋态。然而,  $H_1 TiSi_8$  团簇的结构骨架为一个硅原子盖帽的四棱柱结构, 其 H 原子则吸附在左侧顶点的硅原子位置, 形成了该团簇的基态结构。

由此可见, 在 Ti 掺杂的硅团簇表面吸附氢原子时, 都选择吸附在团簇的硅原子上, 这与其最外层电子数是相关的。同时, 该研究与 Peng 等<sup>[17]</sup> 报道的  $LaSi_n H_{2n}$  团簇体系结论一致, 即  $LaSi_n H_{2n}$  团簇中 H 原子都是吸附在硅原子上, 而没有吸附在掺杂金属 La 原子上。

## 2.2 解离能

为了研究  $H_m TiSi_n$  ( $m=1\sim 2; n=2\sim 8$ ) 团簇结构之间的相对稳定性, 我们对每个团簇不同解离通道的解离能 ( $D_c$ ) 进行了分析, 其定义为:

$TiSi_n$  团簇的脱 Si 解离能

$$D_c^0(n) = E(TiSi_{n-1}) + E(Si) - E(TiSi_n) \quad (1)$$

$H_1 TiSi_n$  团簇的脱 H 解离能

$$D_c^1(n) = E(TiSi_n) + E(H) - E(HTiSi_n) \quad (2)$$

$H_2 TiSi_n$  团簇的第 1 脱 H 解离能

$$D_c^2(n) = E(HTiSi_n) + E(H) - E(H_2 TiSi_n) \quad (3)$$

$H_2 TiSi_n$  团簇的第 2 脱 H 解离能

$$D_c^3(n) = E(TiSi_n) + 2E(H) - E(H_2 TiSi_n) \quad (4)$$

其中,  $E(TiSi_n)$ ,  $E(H_1 TiSi_n)$  和  $E(H_2 TiSi_n)$  分别代表  $TiSi_n$ ,  $H_1 TiSi_n$  和  $H_2 TiSi_n$  团簇的总电子能量,  $E(Si)$  和  $E(H)$  分别代表 Si 和 H 原子的总电子能量。

### 2.2.1 脱 Si 解离能

解离能的研究是考察  $TiSi_n$  团簇的脱 Si 解离通道稳定性 [见式(1)], 其脱 Si 解离能的变化曲线如图 3 所示。从图中可以看出, 当  $2 \leq n \leq 8$  时,  $TiSi_n$  混合团簇的解离能随 Si 原子数目增加而整体呈减小趋势, 其中在  $n=2$  时出现了峰值,  $D_c^0 = 3.61$  eV, 这说明  $TiSi_2$  团簇的热力学稳定性最高, 然而当  $n=3\sim 6$  时,  $TiSi_n$  团簇  $D_c^0$  随硅原子的增加而平缓减小。

当  $n=7$  和  $8$  时, 其团簇的脱 Si 解离能趋于稳定, 大约为  $2.76 \text{ eV}$ 。事实上, 我们发现每个  $\text{TiSi}_n$  团簇的解离能都大于零, 从热力学稳定性看这也说明每个基态  $\text{TiSi}_n$  团簇都是稳定存在的, 尤其是  $\text{TiSi}_2$  团簇。

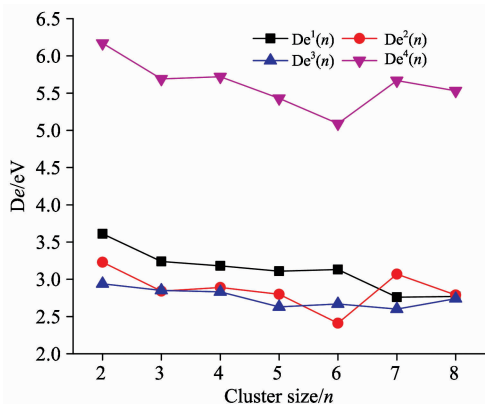


图 3  $\text{H}_m \text{TiSi}_n$  ( $m=1, 2, n=2\sim 8$ ) 团簇解离能变化曲线  
Fig. 3 Dissociation energies of  $\text{H}_m \text{TiSi}_n$  ( $m=1, 2, n=2\sim 8$ ) clusters

2.2.2 脱 H 解离能

脱 H 解离能的探究对象是  $\text{H}_m \text{TiSi}_n$  ( $m=1\sim 2; n=2\sim 8$ ) 团簇, 它们的解离能计算如式(2)一式(4)所示, 能量变化曲线如图 3 所示。从图中不难看出, 三条脱 H 解离能曲线的变化特征都是随着硅原子数目增加而逐步减小。同时, 发现除了  $\text{H}_1 \text{TiSi}_{6-7}$  和  $\text{H}_2 \text{TiSi}_{5-7}$  结构的脱 1H 解离能有较大变化之外, 其能量差分别为  $0.26$  和  $0.47 \text{ eV}$ , 其他  $\text{H}_1 \text{TiSi}_n$  和  $\text{H}_2 \text{TiSi}_n$  团簇的脱 1H 解离能曲线都比较相似, 并且当  $n=2$  时  $\text{D}_e^2$  和  $\text{D}_e^3$  解离能最大, 分别为  $3.23$  和  $2.94 \text{ eV}$ 。因此,  $\text{H}_1 \text{TiSi}_2$  和  $\text{H}_2 \text{TiSi}_2$  团簇具有相对较强的第 1 脱氢解离能, 也说明它们具有较高的热力学稳定性。值得一提的是, 根据计算结果我们也可知,  $\text{H}_2 \text{TiSi}_n$  团簇具有较高的第二脱氢解离能(见图 3), 比其他两个团簇体系的解离能要高至少约  $2.40 \text{ eV}$ , 说明该团簇体系比其他团簇具有较高的化学稳定性, 同时也表明在团簇表面吸附两个 H 原子能够饱和更多的悬挂键, 进而明显提高团簇整体的化学稳定性。

2.3 团簇相对稳定性

为了探究这些团簇体系的幻数结构稳定性, 我们也研究了它们的二阶能量差值  $[\Delta_2 E(n)]$ , 其定义如下

$$\Delta_2 E(n) = \frac{E_T(\text{H}_m \text{TiSi}_{n+1}) + E_T(\text{H}_m \text{TiSi}_{n-1}) - 2E_T(\text{H}_m \text{TiSi}_n)}{m} \quad m = 0, 1, 2 \quad (5)$$

其中,  $E_T(\text{H}_m \text{TiSi}_n)$ ,  $E_T(\text{H}_m \text{TiSi}_{n-1})$  和  $E_T(\text{H}_m \text{TiSi}_{n+1})$  分别为该团簇体系的总电子能量。同时,  $\text{TiSi}_n$ ,  $\text{H}_1 \text{TiSi}_n$  和  $\text{H}_2 \text{TiSi}_n$  团簇的二阶能量差值分别被标记为  $\Delta_2 E^1(n)$ ,  $\Delta_2 E^2(n)$  和  $\Delta_2 E^3(n)$ 。在团簇物理研究中, 二阶能量差分可以反映团簇化学的稳定性, 其值越大则说明其团簇越稳定。

图 4 绘出了  $\text{H}_m \text{TiSi}_n$  ( $m=1, 2, n=2\sim 8$ ) 团簇基态结构的二阶能量差分随硅原子数  $n$  的变化规律。从图 4 可以看出, 在  $\text{TiSi}_n$  混合团簇中, 当  $n=2$  和  $6$  时, 二阶能量差分最大, 分别为  $0.37$  和  $0.36 \text{ eV}$ , 说明  $\text{TiSi}_2$  和  $\text{TiSi}_6$  团簇的化学

稳定性较高。同时, 我们也发现氢化  $\text{H}_m \text{TiSi}_n$  ( $m=1, 2$ ) 团簇具有相似的二阶能量差分曲线。这两个  $\text{H}_1 \text{TiSi}_n$  和  $\text{H}_2 \text{TiSi}_n$  团簇体系的二阶能量差分值在  $n=4$  和  $7$  时有峰值, 说明  $\text{H}_m \text{TiSi}_4$ 、 $\text{H}_m \text{TiSi}_7$  团簇的稳定性高于其相邻的团簇, 并且  $n=7$  时为最大值, 其二阶能量差分值分别为  $0.93$  和  $0.71 \text{ eV}$ 。通过以上对比我们发现:  $\text{H}_m \text{TiSi}_n$  ( $m=1, 2, n=2\sim 8$ ) 团簇的二阶能量差分曲线呈总体振荡趋势, 其值几乎在零附件振荡。我们也看到  $\text{TiSi}_2$  和  $\text{TiSi}_6$  团簇有较高的化学稳定性; 但是,  $\text{H}_m \text{TiSi}_n$  ( $m=1, 2$ ) 氢化团簇在  $n=7$  处有最大值, 其团簇的化学稳定性更高。

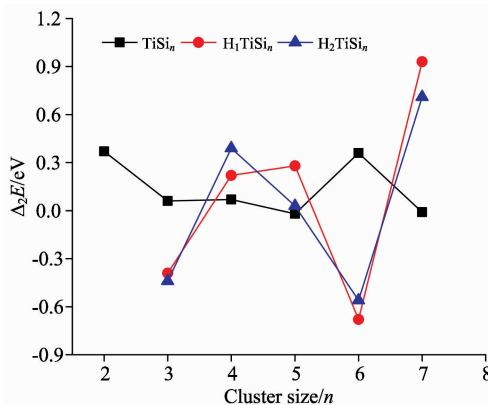


图 4  $\text{H}_m \text{TiSi}_n$  ( $m=1, 2, n=2\sim 8$ ) 团簇二阶能量差分变化曲线  
Fig. 4 Second-order energy differences of  $\text{H}_m \text{TiSi}_n$  ( $m=1, 2, n=2\sim 8$ ) clusters

2.4 HOMO-LUMO 能隙

为了进一步考察基态  $\text{H}_m \text{TiSi}_n$  ( $m=1, 2, n=2\sim 8$ ) 团簇结构的化学稳定性, 计算了这些团簇的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)的能隙值(LUMO-HOMO gap)。从电子跃迁的角度考虑, 分子能隙是反映团簇体系得失电子能力的重要指标。能隙 gap 越小, 说明电子更容易从最高占据轨道跃迁到最低未占据轨道, 表明该团簇体系具有较强的化学活性, 则不稳定。由图 5 可见, 随着硅原子数目的增加,  $\text{TiSi}_n$  ( $n=2\sim 8$ ) 混合团簇体系的能隙值

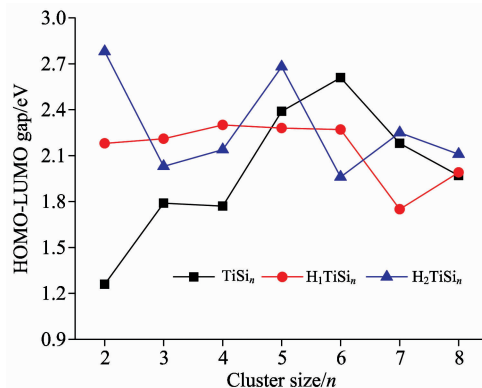


图 5  $\text{H}_m \text{TiSi}_n$  ( $m=1, 2, n=2\sim 8$ ) 团簇能隙变化曲线  
Fig. 5 HOMO-LUMO gap of  $\text{H}_m \text{TiSi}_n$  ( $m=1, 2, n=2\sim 8$ ) clusters

逐渐增加到  $\text{TiSi}_6$  团簇 (2.61 eV), 然后又缓慢平稳降低, 这说明  $\text{TiSi}_6$  团簇的化学稳定性比其相邻团簇的化学活性更低, 化学稳定性更强。观察氢化  $\text{H}_m\text{TiSi}_n$  ( $m=1\sim 2$ ;  $n=2\sim 8$ ) 掺杂团簇基态结构的能隙曲线图, 我们可以发现  $\text{H}_1\text{TiSi}_n$  团簇的能隙呈整体平稳的变化趋势。但是,  $\text{H}_2\text{TiSi}_n$  体系的能隙值为上下振荡变化, 并且在  $n=2, 5$  和 7 处出现峰值, 其能隙值分别为 2.78, 2.68 和 2.25 eV, 说明这些团簇的化学稳定性比其相邻团簇的稳定性更强, 尤其是  $\text{H}_2\text{TiSi}_2$  团簇。通过上述分析我们可以发现: 当  $2\leq n\leq 5$  时, 其氢化  $\text{H}_m\text{TiSi}_n$  团簇比  $\text{TiSi}_n$  团簇具有较高的能隙值, 说明在团簇表面的氢化可以提高团簇的化学稳定性, 这一结论与前面预测的解离能稳定性是一致的。

## 2.5 模拟的红外光谱

对以上获得的  $\text{H}_m\text{TiSi}_n$  ( $m=1\sim 2$ ;  $n=2\sim 8$ ) 团簇稳定结构进行了红外光谱模拟 (见图 6), 进一步了解 H 原子在团簇表面吸附后振动光谱的变化。分析发现,  $\text{TiSi}_n$  ( $n=2\sim 8$ ) 团簇在  $50\sim 450\text{ cm}^{-1}$  波段有较强的红外特征振动峰, 但是随着团簇尺寸变化, 其振动频率和强度都发生了明显的改变, 这是因为这些团簇不同的结构特征所造成的 (如图 1 所示)。事

实上, 在红外振动光谱中, 每条谱峰基本上都是由几条振动模式叠加而成, 因此要想指出各团簇光谱的不同振动模式, 我们必须通过理论模拟对这些团簇的红外光谱进行归属。从图 6(a) 中可以看出,  $\text{TiSi}_2$  团簇有两个明显的振动峰, 位于  $261\text{ cm}^{-1}$  的最强振动峰归属于两个 Si 原子与 Ti 原子的对称伸缩振动, 而位于  $488\text{ cm}^{-1}$  较弱振动峰来源于 Si—Ti—Si 的剪切振动, 该团簇偶极矩为 5.71 D。对于  $\text{TiSi}_3$  团簇而言, 其有四个较强的振动特征峰, 位于  $64\text{ cm}^{-1}$  的第一个峰归属于两个 Si—Si—Ti 平面的对称伸缩振动, 第二个峰则是 Ti 与中间 Si 原子的伸缩振动; 值得注意的是, 最强振动峰 (位于  $367\text{ cm}^{-1}$ ) 为中间 Si 原子向两侧 Si 原子摇摆振动造成的。根据对  $\text{TiSi}_4$  团簇最强振动特征峰 ( $250\text{ cm}^{-1}$ ) 分析, 我们发现其来自于 Ti 原子与两侧相连 Si 原子的对称伸缩振动。然而, 位于  $379\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{TiSi}_5$  团簇的最强振动峰归属于 Si—Ti 双原子的伸缩振动, 以及  $\text{TiSi}_6$  团簇中位于  $414\text{ cm}^{-1}$  处的最强振动峰归属于 Si—Si 双原子伸缩振动。不同的是, 对于  $\text{TiSi}_7$  和  $\text{TiSi}_8$  团簇, 它们最强振动峰 (分别  $202$  和  $421\text{ cm}^{-1}$ ) 都来自于整个结构骨架的伸缩振动。

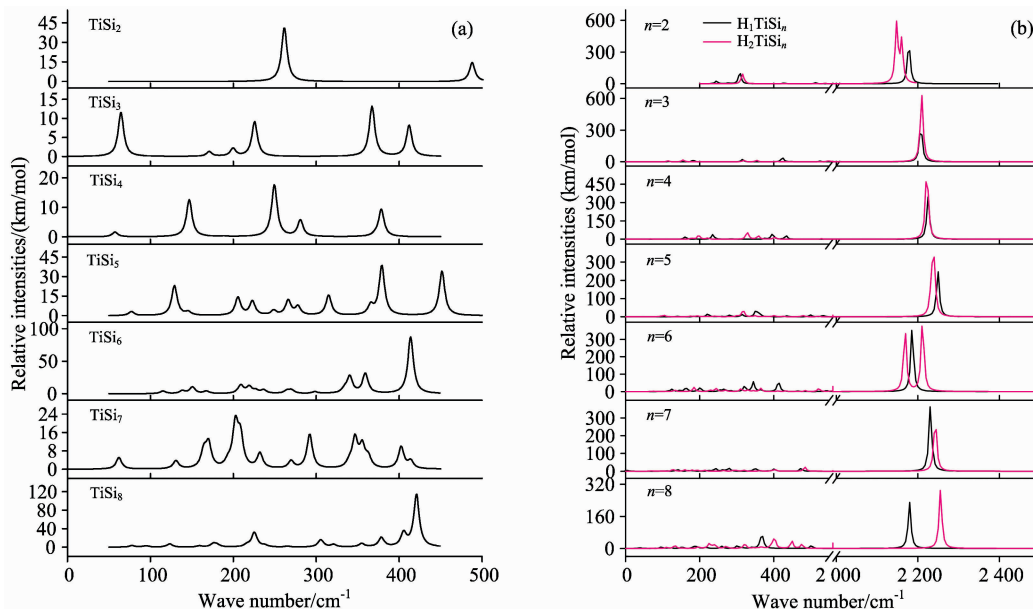


图 6  $\text{H}_m\text{TiSi}_n$  ( $m=0\sim 2$ ,  $n=2\sim 8$ ) 团簇模拟的红外光谱  
Fig. 6 Simulated IR spectra of  $\text{H}_m\text{TiSi}_n$  ( $m=0\sim 2$ ,  $n=2\sim 8$ ) clusters

对于氢化  $\text{H}_m\text{TiSi}_n$  ( $m=1\sim 2$ ;  $n=2\sim 8$ ) 团簇而言, 从图 6(b) 中我们可知, 在团簇表面吸附 H 原子可以改变整个团簇红外振动特征峰的位置, 例如, 一个 H 原子吸附在  $\text{TiSi}_2$  团簇表面, 使得位于  $261\text{ cm}^{-1}$  的振动峰发生了大约  $50\text{ cm}^{-1}$  的蓝移, 同时在  $2178\text{ cm}^{-1}$  处有较强的 Si—H 伸缩振动。当在  $\text{TiSi}_2$  团簇上吸附两个 H 原子时, 同样在高频区有较强的振动峰, 但是出现了两个振动特征峰, 其归咎于两个不同的 Si—H 振动模式。从其他氢化结构中, 我们也不难发现两个 H 原子吸附对团簇红外振动峰影响较大, 尤其是对  $n=6, 8$  团簇, 因为这两个团簇 H 原子吸附的基态骨架结构不同。通过氢化团簇结构红外振动光谱比较, 可以找出其特征吸收峰

的振动归属, 为以后此类团簇化合物的实验合成和表征提供有价值的理论参考。

## 3 结 论

运用密度泛函理论 DFT-B3LYP 方法对  $\text{H}_m\text{TiSi}_n$  ( $m=1\sim 2$ ;  $n=2\sim 8$ ) 团簇的几何结构进行了优化, 确定了它们的基态结构, 并对它们的解离能和 HOMO-LUMO 能隙等性质进行了系统地比较研究。结果表明,  $\text{TiSi}_n$  ( $n=2\sim 8$ ) 团簇随 Si 原子数目的增加, 其掺杂 Ti 原子依次吸附在团簇的棱、面及结构内部; 当在掺杂团簇表面吸附氢原子时, 都优于吸附

在团簇的硅原子上,而不是 Ti 原子上,并且绝大多数的氢化结构都采纳了  $\text{TiSi}_n$  团簇的结构骨架。同时,我们也发现掺杂 Ti 原子与硅原子的成键越来越多,致使硅团簇表面悬挂键数目减少和团簇结构更加稳定。解离能分析表明了随着硅原子数目的增加团簇的解离能则逐渐减小,其中  $\text{H}_2\text{TiSi}_n$  ( $n=2\sim 8$ ) 团簇具有较大的脱 2H 解离能,说明在团簇表面吸附两个 H 原子时能够饱和更多的悬挂键,进而提高团簇的化学稳定性。二阶能量差分可以探究团簇奇异的幻数稳定性,我们发现  $\text{H}_m\text{TiSi}_n$  ( $m=1\sim 2, n=2\sim 8$ ) 团簇的二阶能量差分曲线呈现振荡趋势,其中  $\text{TiSi}_2$  和  $\text{TiSi}_6$  团簇都有较高的

结构稳定性,尤其是氢化团簇  $\text{H}_m\text{TiSi}_n$  ( $m=1, 2$ ) 在  $n=7$  处有极大值,说明其团簇的化学稳定性更高。此外,当  $2\leq n\leq 5$  时,氢化团簇  $\text{H}_m\text{TiSi}_n$  比  $\text{TiSi}_n$  团簇具有较高的能隙值,表明氢原子在团簇表面的吸附可以提高团簇的化学稳定性。此外,我们也对这些氢化团簇的红外光谱进行了归属,发现 H 原子吸附团簇表面时,其最强红外吸收峰发生明显位移,主要归因于其几何结构特征。这些理论研究将为过渡金属掺杂硅团簇材料的实验制备和表征提供参考,也为解释氢原子在硅多孔材料中的结构异构和光致发光疲劳等现象提供理论借鉴。

## References

- [ 1 ] Vogel M, Kasigkeit C, Hirsch K, et al. *Phys. Rev. B*, 2012, 85(19): 195454.
- [ 2 ] Lyon J T, Gruene P, Fielicke A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(3): 1115.
- [ 3 ] Haertelt M, Lyon J T, Claes P, et al. *J. Chem. Phys.*, 2012, 136(6): 064301.
- [ 4 ] LIN Lin, YANG Ju-cai(林琳, 杨桔材). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2016, 36(9): 3026.
- [ 5 ] Li X J, Li C P, Yang J C, et al. *Int. J. Quantum Chem.*, 2009, 109(6): 1283.
- [ 6 ] Kong X Y, Deng X J, Xu H G, et al. *J. Chem. Phys.*, 2013, 138(24): 244312.
- [ 7 ] Lu S J, Cao G J, Xu X L, et al. *Nanoscale*, 2016, 8(47): 19769.
- [ 8 ] Huang X M, Lu S J, Liang X Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(20): 10987.
- [ 9 ] Yang J C, Feng Y T, Xie X H, et al. *Theor. Chem. Acc.*, 2016, 135: 204.
- [ 10 ] Hou L Y, Yang J C, Liu Y M. *J. Mol. Model.*, 2017, 23: 117.
- [ 11 ] Li X J, Yan Z J, Li S N. *J. Comput. Chem.*, 2016, 37(25): 2316.
- [ 12 ] Grubisic A, Ko Y J, Wang H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(30): 10783.
- [ 13 ] Li Y, Lyon J T, Woodham A P, et al. *Chem. Phys. Chem.*, 2014, 15(2): 328.
- [ 14 ] Li Y, Lyon J T, Woodham A P, et al. *J. Chem. Phys.*, 2013, 138(19): 194301.
- [ 15 ] Huang X M, Xu H G, Lu S J, et al. *Nanoscale*, 2014, 6(24): 14617.
- [ 16 ] Li X J, Claes P, Härtelt M, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18(8): 6291.
- [ 17 ] Peng Q, Shen J. *J. Chem. Phys.*, 2008, 128(8): 084711.
- [ 18 ] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, 2009.
- [ 19 ] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98(7): 5648.
- [ 20 ] Li X J. *Spectrochim. Acta Part A*, 2017, 185: 149.
- [ 21 ] Li X J, Hopmann K H, Hudecová J, et al. *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117(8): 1721.
- [ 22 ] Li X J. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(28): 7576.
- [ 23 ] Lu J, Yang J C, Kang Y L, et al. *J. Mol. Model.*, 2014, 20: 2114.
- [ 24 ] Yang J C, Wang J, Hao Y R. *Theor. Chem. Acc.*, 2015, 134: 81.

# Density Functional Investigation of Structural, Electronic and Spectral Properties of the $H_mTiSi_n$ ( $m=1\sim 2$ ; $n=2\sim 8$ ) Clusters

LI Xiao-jun, LU Xue, REN Hong-jiang, SONG Rui-juan

Xi'an Engineering Research Center of Environmental Detection and Food Safety, School of Chemical Engineering, Xi'an University, Xi'an 710065, China

**Abstract** In recent years, the silicon semiconductor clusters have experimentally and theoretically attracted great attention because of their potential applications regarded as cluster-assembled optoelectronic materials. Especially, the appropriate transition-metal atoms can stabilize the silicon clusters by doping to the surface of clusters, accordingly novel physical and chemical properties of transition-metal doped silicon clusters will be produced, e. g., optical property, magnetic property, and superconductor, etc. In this work, the geometric structures and electronic properties of  $H_mTiSi_n$  ( $m=1\sim 2$ ;  $n=2\sim 8$ ) clusters are systematically studied using the density functional theory (DFT) B3LYP method, and the changing regularity, dissociation channels and HOMO-LUMO gaps of the ground-state structures of the  $TiSi_n$  ( $n=2\sim 8$ ) clusters and their hydrides are discussed in detail. The results show that the Ti atom in the  $TiSi_n$  ( $n=2\sim 8$ ) clusters will gradually move from convex to surface and to interior sites along with the increasing number of the Si atom. For most of hydrogenated  $H_mTiSi_n$  clusters, their stable structures keep the structural framework of  $TiSi_n$  clusters, while the H atoms prefer energetically to be attached on the silicon atoms, rather than the Ti atom. The analysis of dissociation energies as well as HOMO-LUMO gaps show that the adsorption of two H atoms on clusters' surfaces will eliminate the number of dangling bonds in these clusters, and largely improve the structural stability of clusters. The second-order energy differences ( $\Delta_2E$ ) can explore the chemical stability of the magic clusters, and it is found that the  $\Delta_2E$  is very sensitive to the cluster size, and has the local oscillation behaviors along with the increasing cluster size, in which the  $TiSi_2$  and  $TiSi_6$  clusters possess relatively higher stabilities than their neighboring ones, whereas the hydrogenated  $H_1TiSi_7$  and  $H_2TiSi_7$  clusters are the most stable in all of clusters studied here. In addition, we simulate the infrared spectra of these hydrogenated clusters, and assign the main vibrational peaks for further experimental references. These studies will provide significant theoretical references for further experimental synthesis and measurements of the transition metal-doped silicon-based nanomaterials.

**Keywords** Cluster; Hydride; Geometric structure; Electronic property; Infrared spectra

(Received Dec. 7, 2017; accepted Apr. 20, 2018)