

铬掺杂硅团簇的结构、稳定性和光电子谱性质研究

林琳¹, 杨桔材^{2*}, 迎春¹, 李继军¹, 赵二俊¹

1. 内蒙古工业大学理学院物理系, 内蒙古呼和浩特 010051

2. 内蒙古工业大学能源与动力工程学院, 内蒙古呼和浩特 010051

摘要 采用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-DK//MP2/6-31G(2df, p) 和 B3LYP/aug-cc-pVTZ 基组研究了小尺寸团簇 CrSi_n ($n=3\sim 9$) 及其阴离子的结构、稳定性以及光电子谱。结果表明: 中性及其阴离子的基态结构是外嵌结构。由计算得出的解离能可知, 在 $n<5$ 时, CrSi_n 中性结构的稳定性弱于其阴离子结构。在 $n\geq 5$ 时, CrSi_n 中性结构中, CrSi_5 和 CrSi_8 结构的稳定性强于其相邻团簇; CrSi_n 阴离子结构中, CrSi_4 和 CrSi_7 结构的稳定性弱于其相邻团簇。计算得出的 CrSi_n 垂直电子解离能分别为: CrSi_3 (2.26 eV), CrSi_4 (3.21 eV), CrSi_5 (2.72 eV), CrSi_6 (3.54 eV), CrSi_7 (2.45 eV), CrSi_8 (2.71 eV) 和 CrSi_9 (2.95 eV)。除 CrSi_4 以外, 其他 CrSi_n 结构的垂直电子解离能数值与实验值很好符合, 平均绝对误差仅为 0.073 eV。计算得出的 CrSi_n 绝热电子亲和能分别为: CrSi_3 (2.07 eV), CrSi_4 (1.95 eV), CrSi_5 (2.4 eV), CrSi_6 (2.32 eV), CrSi_7 (2.38 eV), CrSi_8 (2.67 eV) 和 CrSi_9 (2.63 eV)。除 CrSi_6 以外, 其他 CrSi_n 结构的绝热电子亲和能与实验值很好符合, 平均绝对误差仅为 0.09 eV。此外, 在 PBE1PBE/6-31G(2df, p) 水平下模拟了 CrSi_n ($n=3\sim 9$) 阴离子基态结构的光电子光谱, 并与报道的实验结果相比较, 可以得出该研究得到的基态结构是可靠的。

关键词 铬掺杂硅团簇; 基态结构; 稳定性; 光电子谱

中图分类号: G644 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1388-05

引言

由于硅在半导体工业中的重要性激发了人们对小硅团簇的研究兴趣^[1-5]。纯硅因有未配对电子导致不稳定。过渡金属有富裕电子, 若掺入硅团簇中, 可以增加硅团簇的稳定性。在近几十年来, 许多研究者从理论和实验对过渡金属掺杂硅团簇进行研究^[6-14]。Beck^[6-7]最早在实验上研究了金属掺杂硅团簇, 报道了 MSi_n^+ ($M=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Cu}$) 阳离子的质谱研究, 发现 MSi_5^+ 和 MSi_6^+ ($M=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) 是最稳定的。Jackson 等^[15]是最早从理论上报道过, 发现 Zr@Si_{20} 是最稳定的结构。最近, Phamt 等^[16], Nguyen 等^[17], Liu 等^[18]报道了 ScSi_n 团簇。

铬掺杂硅团簇也研究报道过。如 Kong 等^[19]基于密度泛函理论和阴离子光电子谱研究 CrSi_n^- ($n=3\sim 12$) 团簇。Guo 等^[20]基于密度泛函理论框架下的广义梯度近似计算 MSi_n ($M=\text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}; n=8\sim 16$) 团簇的结构、稳定性、电子和磁性。Dhaka 等^[21]采用密度泛函

研究过渡金属掺杂硅团簇纳米管的磁性质、结构和稳定性等等。但采用耦合簇方法研究铬掺杂硅团簇的理论报道很少。本文采用耦合簇 CCSD(T) 的方法详细计算中性 CrSi_n ($n=3\sim 9$) 以及其阴离子的基态结构、能量、结构的稳定性以及阴离子的光电子谱(PES)。

1 计算方法

本文所有计算均在高斯 09^[22] 软件包下进行的。计算中性 CrSi_n ($n=3\sim 9$) 及阴离子团簇分为以下三个步骤。首先, 采用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 和 MP2/6-31G(d) 理论对结构进行最初的优化和频率的计算; 第二步, 用微扰 MP2/6-31G(2df, p) 理论进行结构优化; 最后采用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-DK 计算上一步结构的单点能。为能找到能量最低的稳定结构, 对很多的异构体进行计算, 在这篇文章里, 考虑了四种构型, 这几种构型在文献[23-24]提到过, 这里就不再重述。另外, 对每个构型, 考虑了自旋多重态, 中性团簇计算了一、三、五和七态而相应的阴离子团簇考虑了二、四和

收稿日期: 2019-04-16, 修订日期: 2019-08-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(61664007, 11562016)资助

作者简介: 林琳, 女, 1974年生, 内蒙古工业大学理学院物理系副教授 e-mail: linlin@imut.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: yangjc@imut.edu.cn

六态。

2 结果与讨论

2.1 中性 CrSi_n (n=3~9) 和它的阴离子结构

在 MP2/6-31G(2df, p) 框架下, 对中性的 CrSi_n (n=3~9) 和它们的阴离子进行了优化, 如图 1 所示。从这些计算结果可以看出, 对中性团簇基态稳定结构是五态的, 而阴离子团簇, 最稳定的结构除 n=4, 6, 7 是四态的, 其余团簇是六态最稳定。而且, 除 CrSi₇ 基态结构是在异构体 GrSi₆ 吸附硅

原子得到外, 其余团簇不论是中性 CrSi_n (n=3~9) 还是它的阴离子团簇, 最稳定的基态结构几乎都是从纯硅团簇 Si_n 或 Si_{n+1} 吸附一铬原子或替换一硅原子为铬原子而来得到的。另外在本文中列出能量相近 CrSi₈ 阴离子 3 种的同分异构体, a, b 和 c 结构。从能量的角度分析, a 结构能量最低, b 和 c 结构能量比 a 分别高出 0.000 6 和 0.002 eV。从模拟的光电子谱结构 b 和 c 与实验相似程度很大, 但从表 1 中的垂直电子解离能和亲和能结构 c 与实验值吻合的很好。因此在本文结构 c 定义为阴离子的稳定结构。

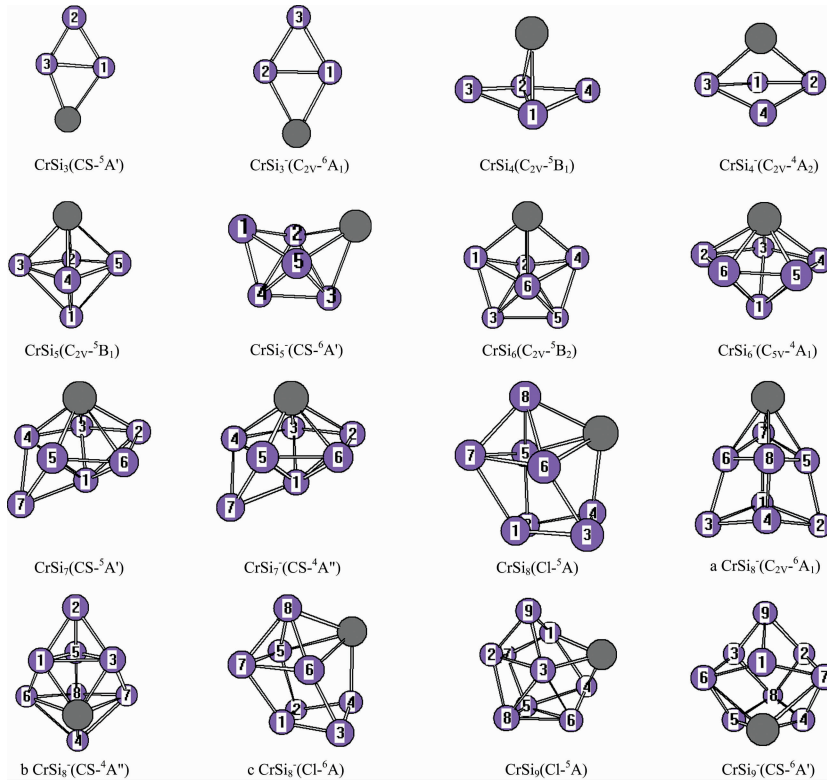


图 1 CrSi_n (n=3~9) 与其阴离子团簇基于 MP2/6-31G(2df, p) 优化的结构

Fig. 1 The isomers of CrSi_n (n=3~9) and their anions are obtained at the MP2/6-31G(2df, p) level. Only silicon atoms are numbered

2.2 能量

在耦合簇理论下, 计算了垂直解离能 (VDEs) 和绝热电子亲和能 (AEAs), 见表 1。从表中可以看出, 在 CCSD(T)/ang-cc-pVTZ-DK 框架下, 计算出的 VDEs 和 AEAs 与文献 [19] 符合得很好, 平均绝对误差分别为 0.073 和 0.09 eV, 这说明我们所选的方法是可信的, 所得到的结构是可靠的。表中也可以看出, CrSi₆ 的绝热电子亲和能相差比较大, 这是由于 CrSi₆ 阴离子电子光谱有很长并圆润的尾巴, 这样就很难准确地测出它的亲和能。

2.3 稳定性

解离能也被详细地计算, 列在表 2 并绘制在图 2。CrSi_n 团簇的稳定性可从解离能得到, 高的解离能暗示该团簇相对其他团簇较稳定。从表 2 以及图 2, 可以得到 (1) 中性团簇比相应的阴离子团簇稳定性要弱, 除 n=3, 4 和 n=5 外。这一

表 1 CrSi_n (n=3~9) 团簇的绝热电子亲和能和垂直电子解离能

Table 1 Adiabatic electron affinity (AEA) and vertical detachment energy (VDE) for CrSi_n clusters^a

Species	AEA		VDE	
	Theory	Expt.	Theory	Expt.
CrSi ₃	2.07	1.88±0.08	2.26	2.01±0.08
CrSi ₄	1.95	2.03±0.08	3.21	2.45±0.08
CrSi ₅	2.40	2.52±0.08	2.72	2.73±0.08
CrSi ₆	2.32	3.12±0.08	3.54	3.53±0.08
CrSi ₇	2.38	2.42±0.08	2.45	2.56±0.08
CrSi ₈	2.64	2.61±0.08	2.71	2.72±0.08
CrSi ₉	2.63	2.71±0.08	2.95	2.90±0.08

^aPresented in eV. All of these experimental values are taken from Ref. [19]

点很容易理解,从密立根电荷如图 3 所示,当 $n \leq 5$ 中性团簇共价性要强于阴离子团簇的共价性,而其他团簇则是阴离子的共价性强于中性团簇的共价性。(2)中性 CrSi_5 和 CrSi_8 稳定性高于其他相邻团簇。(3)中性 CrSi_4 和 CrSi_7 稳定性低于其他相邻团簇。

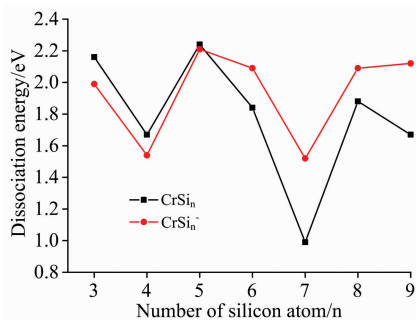


图 2 随硅原子数增加 CrSi_n ($n=3 \sim 9$) 中性及阴离子团簇的解离能

Fig. 2 Dissociation energy (eV) for the reaction $\text{CrSi}_n \rightarrow \text{Cr} + \text{Si}_n$ and $\text{CrSi}_n^- \rightarrow \text{Cr} + \text{Si}_n^-$ versus the number of atoms n for Cr-doped silicon clusters

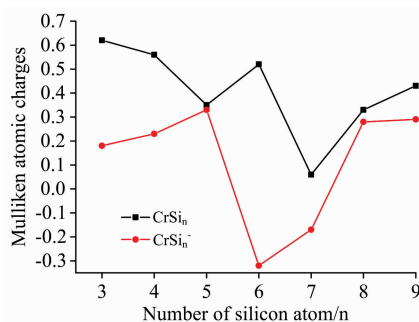


图 3 CrSi_n ($n=3 \sim 9$) 中性及其阴离子团簇的自然电荷布局
Fig. 3 Mulliken atomic charges on Cr atom for CrSi_n ($n=3 \sim 9$) clusters and their anions

表 2 CrSi_n ($n=3 \sim 9$) 中性及其阴离子团簇的解离能 (eV)

Table 2 Dissociation energies (DEs) for the neutral CrSi_n and their anions^a

Dissociation	DEs	Dissociation	DEs
$\text{CrSi}_3 \rightarrow \text{Cr} + \text{Si}_3$	2.16	$\text{CrSi}_3^- \rightarrow \text{Cr} + \text{Si}_3^-$	1.99
$\text{CrSi}_4 \rightarrow \text{Cr} + \text{Si}_4$	1.67	$\text{CrSi}_4^- \rightarrow \text{Cr} + \text{Si}_4^-$	1.54
$\text{CrSi}_5 \rightarrow \text{Cr} + \text{Si}_5$	2.24	$\text{CrSi}_5^- \rightarrow \text{Cr} + \text{Si}_5^-$	2.21
$\text{CrSi}_6 \rightarrow \text{Cr} + \text{Si}_6$	1.84	$\text{CrSi}_6^- \rightarrow \text{Cr} + \text{Si}_6^-$	2.09
$\text{CrSi}_7 \rightarrow \text{Cr} + \text{Si}_7$	0.99	$\text{CrSi}_7^- \rightarrow \text{Cr} + \text{Si}_7^-$	1.51
$\text{CrSi}_8 \rightarrow \text{Cr} + \text{Si}_8$	1.88	$\text{CrSi}_8^- \rightarrow \text{Cr} + \text{Si}_8^-$	2.09
$\text{CrSi}_9 \rightarrow \text{Cr} + \text{Si}_9$	1.67	$\text{CrSi}_9^- \rightarrow \text{Cr} + \text{Si}_9^-$	2.11

2.4 模拟的光电子谱

根据广义的库普曼定理,模拟基态阴离子 CrSi_n^- ($n=3 \sim 9$) 团簇的光电子谱,模拟是在 PBEPBE1/6-31G(2df, p) 的基础上并与文献[19]的实验谱图相比较。轨道的相对能量按下公式: $\Delta E_n = \Delta E_{\text{HOMO}-n} - \Delta E_{\text{HOMO}}$ 计算得到。第一个峰值恰

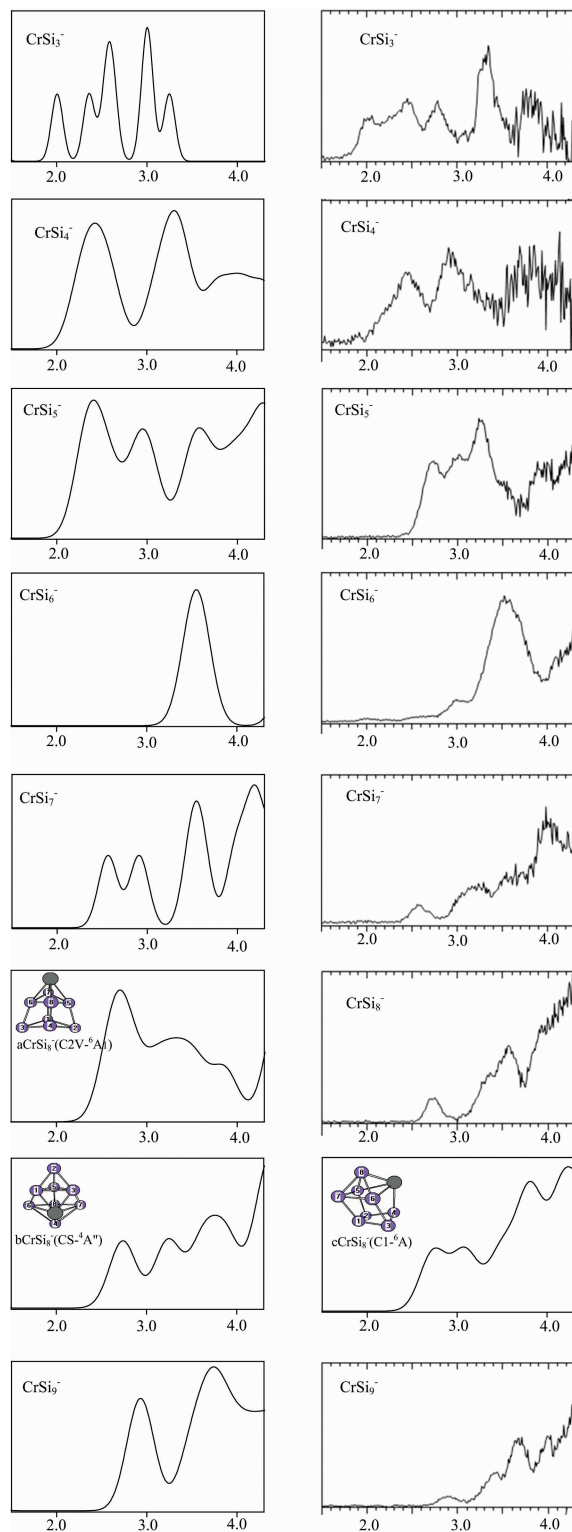


图 4 在 PBEPBE1/6-31G(2df, p) 下,模拟的 CrSi_n^- ($n=3 \sim 9$) 的光电子谱

Fig. 4 Photoelectron spectra of CrSi_n^- ($n=3 \sim 9$) measured at 266 nm (taken from Ref. [19]). Copyright 2012 American Society). Simulated photoelectron spectra for the ground-state structures of CrSi_n^- ($n=3 \sim 9$) species at the PBEPBE1/6-31G(2df, p) level

好为最高占据轨道所在的位置,在计算过程中,未考虑非绝热相互作用和非谐共振的影响,所以不能定量的与实验比较其强度。从图 4 可看出(1)模拟的阴离子光电谱与文献[19]得到的基本相一致(2)模拟的 CrSi_n^- a, b 和 c 这三种结构的谱图与实验都很相似,结合能量确定 c 为 CrSi_n^- 团簇的基态结构。

3 结 论

在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-DK//MP2/6-31G(2df, p) 理论下,研究了铬掺杂小尺寸硅团簇结构的稳定性、能量等性

质。计算结果表明:(1) CCSD(T) 框架下,对过渡金属掺杂硅团簇得到的基态结构和能量是可靠的;(2)除 CrSi_4 外计算得到的垂直电子解离能与文献[19]结果吻合的很好,CCSD(T) 计算的理论与之前测量的光电子谱一致,说明得到的阴离子团簇基态结构是可靠的;(3)除 CrSi_6 外,计算得到的绝热电子亲和能与实验数值也符合的很好,这说明对其他得到的团簇基态结构是可靠的;(4)从解离能可推断出 $n=3\sim 5$ 中性团簇比相应的阴离子团簇稳定性差, $n=5$ 和 8 时中性团簇比相邻的其他团簇稳定性要好,阴离子团簇在 $n=4$ 和 7 时稳定性比其他相邻团簇弱。

References

- [1] Bai J, Cui L F, Wang J, et al. *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110: 908.
- [2] Brown W L, Freeman R R, Raghavachari K, et al. *Science*, 1987, 235: 860.
- [3] Cheshnovsky O, Yang S H, Pettiette C L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 138: 119.
- [4] Maus M, Ganteför G, Eberhardt W. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2000, 70: 535.
- [5] Meloni G, Ferguson M J, Sheehan S M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 399: 389.
- [6] Beck S M. *J. Chem. Phys.*, 1987, 87: 4233.
- [7] Beck S M. *J. Chem. Phys.*, 1989, 90: 6306.
- [8] Xu H G, Wu M M, Zhang Z G, et al. *J. Chem. Phys.*, 2012, 136: 104308.
- [9] Xu H G, Wu M M, Zhang Z G, et al. *Chin. Phys. B*, 2011, 20: 043102.
- [10] Zheng W J, Nilles J M, Radisic D, et al. *J. Chem. Phys.*, 2005, 122: 071101.
- [11] Wang J G, Zhao J J, Ma L, et al. *Phys. Lett. A*, 2007, 367: 335.
- [12] Ma L, Zhao J J, Wang J G, et al. *Phys. Rev. B*, 2006, 73: 125439.
- [13] Perez A, Melinon P, Dupuis V, et al. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 1997, 30: 709.
- [14] Hossain D, Pittman C U, Gwaltney S R. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, 451: 93.
- [15] Jackson K, Nellerme B. *Chem. Phys. Lett.*, 1996 254: 249.
- [16] Pham L N, Nguyen M T. *J. Phys. Chem. A*, 2016, 120: 9401.
- [17] Nguyen M T, Tran Q T, Tran V T. *J. Mol. Model.*, 2017, 23: 282.
- [18] Liu Yuming, Yang J C, Cheng Lin. *Inorg. Chem.*, 2018, 57: 12934.
- [19] Kong X Y, Xu H G, Zheng W J. *J. Chem. Phys.*, 2012, 137: 064307.
- [20] Guo L J, Zhao G F, Gu Y Z, et al. *Phys. Rev. B*, 2008, 77: 195417.
- [21] Dhaka K, Bandyopadhyay D. *Royal Society of Chemistry*, 2016, 45: 12432.
- [22] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 09 Revision C. 01*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [23] Wang J, Liu Y, Li Y C. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12: 11428.
- [24] Lin L, Yang J C. *J. Mol. Model.*, 2015, 21: 155.

Structures, Stability and Spectroscopic Property of Chromium Doped Silicon Clusters

LIN Lin¹, YANG Ju-cai^{2*}, YING Chun¹, LI Ji-jun¹, ZHAO Er-jun¹

1. College of Science, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051, China

2. School of Energy and Power Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051, China

Abstract The structures, stability and spectroscopic property of Chromium doped small silicon clusters CrSi_n ($n=3\sim 9$) and their anions are systematically investigated using CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-DK//MP2/6-31G(2df, p) and the B3LYP/aug-cc-pVTZ basis set. The results show that the ground-state structures of neutral CrSi_n ($n=3\sim 9$) and their anion are all exohedral structures. According to the calculated dissociation energies, it shows that when $n<5$, the neutral CrSi_n are less stable than

their anion. And when $n \geq 5$, the CrSi_5 and CrSi_8 of neutral CrSi_n are more stable than their neighboring clusters; the CrSi_4 and CrSi_7 of anionic CrSi_n are less stable than their neighboring clusters. The VDEs of CrSi_n are predicted to be 2.26 eV for CrSi_3 , 3.21 eV for CrSi_4 , 2.72 eV for CrSi_5 , 3.54 eV for CrSi_6 , 2.45 eV for CrSi_7 , 2.71 eV for CrSi_8 and 2.95 eV for CrSi_9 . They are in excellent agreement with experimental data except for CrSi_4 , the average absolute deviations from experimental data are only 0.073 eV. The AEAs of CrSi_n are evaluated to be 2.07 eV for CrSi_3 , 1.95 eV for CrSi_4 , 2.4 eV for CrSi_5 , 2.32 eV for CrSi_6 , 2.38 eV for CrSi_7 , 2.67 eV for CrSi_8 , and 2.63 eV for CrSi_9 . Except for CrSi_6 , they are in excellent agreement with experimental data. The average absolute deviations from experimental data are only 0.09 eV. Besides, the photoelectron spectra (PES) of ground-state structures of anionic CrSi_n ($n=3\sim 9$) are simulated at the PBE1PBE/6-31G(2df, p) level, and compared to the corresponding experiment data, it is concluded that the ground-state structures obtained in this paper are reliable.

Keywords Chromium doped silicon clusters; Ground-state structure; Stability; Photoelectron spectra

(Received Apr. 16, 2019; accepted Aug. 29, 2019)

* Corresponding author

(上接 1387 页)

2.3 青年论坛

对于青年学者, 博士和硕士研究生可以申请青年论坛报告, 申请办法和截止日期与口头报告相同, 组委会将组织专家进行优秀报告评选, 并颁发优秀论文证书和奖金。

2.4 墙报展示

墙报展示作为本次会议的一种主要形式。墙报要求制作规范, 内容体现研究工作的创新点。在准备墙报时注意以下几个方面:

1. 墙报尺寸: 高 110 公分 \times 宽 80 公分;
2. 墙报内容不包括中英文摘要和参考文献;
3. 墙报内容以图文为主, 层次分明, 主要体现研究工作的创新性, 主要结果和结论;
4. 墙报右上侧写上论文编号;

拟作墙报展示的代表, 在会议注册系统中提交墙报题目和编号。组委会将组织专家对青年学者、博硕士研究生墙报进行评审, 并对优秀墙报颁发优秀论文证书和奖金。

三、会议稿件

会议截稿日期为 2020 年 6 月 30 日, 请大家按照会议第一轮通知的要求继续投稿。

<http://www.sinospectroscopy.org.cn/readnews.php?nid=94098>

四、会议注册

4.1 会议注册费

2020 年 9 月 20 日以前缴纳注册费: 正式代表: 1600 元/人; 学生代表: 1000 元/人; 2020 年 9 月 20 日后及现场缴纳注册费: 正式代表: 1800 元/人; 学生代表: 1200 元/人, 现场缴费将邮寄发票。由于酒店房间是预留, 2020 年 9 月 20 日后及现场缴纳注册费的代表将不能保证房间; 陪同家属 1000 元/人(没有发票)。

会议注册费收缴方式:

银行汇款, 如网银、手机银行、支付宝、微信转账、银行柜台等。

收款单位: 四川大学(请注明: 2020 光谱+姓名);

帐号: 5100 1870 4690 5988 8666;

开户行: 建行成都川大支行;

汇款成功后请务必将姓名、参会编号、单位发票抬头、单位税号、汇款金额通过邮箱(atcpubs@scu.edu.cn)告知会务组, 以便核实会议注册费发票信息。(如果需要开具增值税发票, 请注明并提供单位名称、纳税人识别号、地址、电话、开户行及账号)

发票联系人: 张亮 联系邮箱: zhang.liang@scu.edu.cn 联系方式: 15902844473

(下转 1401 页)

mean deviation between measurements obtained by lidar and radiosonde is small, and the overall trend is similar. The temperature inversion layer is found in the low troposphere. The statistical temperature error for nighttime is below 1 K up to a height of 6.2 km under clear weather conditions, and up to a height of 2.5 km under slightly hazy weather conditions, with 5 min of observation time. Moreover, the relative error in water vapor detection process mostly does not exceed 5% up to 4 km, and is well below 20% up to 7.5 km. Continuous observations verify the reliability of Raman lidar to achieve real-time measurement of atmospheric parameters in the troposphere.

Keywords Raman lidar; Temperature; Water vapor

* Corresponding author

(Received Mar. 12, 2018; accepted Sep. 10, 2018)

(上接 1392 页)

4.2 会议注册系统

请登陆光谱网会议主页: <http://www.sinospectroscopy.org.cn/meeting/index.php?mid=24>

注册并提交您的参会信息, 包括个人信息、报告题目、墙报题目、住房预定等信息。

4.3 会议住宿

会议酒店:

1. 世外桃源酒店

地址: 四川省成都市武侯区科华北路 69 号

酒店房间价格: 标间 620 元/间天; 大床房 560 元/间天

2. 科华苑宾馆

地址: 四川省成都市武侯区科华北路 141 号

酒店房间价格: 标间 360 元/间天; 大床房 470 元/间天

由于会议期间住宿相对紧张, 涉及到房间预定、会议安排等因素, 务请各位专家、同学在截止日期前注册, 只有在收到注册费后, 才会进行会议相关安排, 务请体谅与协助。

五、会议组织机构

大会组委会人员组成请见如下链接: http://www.sinospectroscopy.org.cn/meeting/extend.php?mid=24&body_id=12

学术委员会人员组成见如下链接: http://www.sinospectroscopy.org.cn/meeting/extend.php?mid=24&body_id=13

有关会议的邀请报告、住房信息、交通路线、稿件编号等信息敬请登录会议主页查询。

六、组委会和会务组联系方式

组委会:

吴兰: 13688385033 Email: wulan@scu.edu.cn

会务组:

注册&住宿: 张亮 15902844473 Email: zhang.liang@scu.edu.cn

报告&论文: 李成辉 18980877825 Email: atcpubs@scu.edu.cn

厂商联络: 王香凤 13520034335 Email: xiangfeng@bnu.edu.cn

七、支持媒体

会议官网: 光谱网(<http://www.sinospectroscopy.org.cn>)

会议各类信息发布以光谱网信息为准。

主办单位:

中国光学学会

中国化学会

中国光学学会光谱专业委员会

承办单位:

四川大学分析测试中心

中国光学学会光谱专业委员会

四川大学分析测试中心

2019 年 11 月 18 日