

多体展开势能函数在碳族元素原子簇 研究中的应用*(IV)

——Si₉—Si₁₆原子簇的分子结构与稳定性

李思殿

(山西运城高等专科学校化学系, 运城, 044000)

摘要 多体展开势能函数研究表明, Si₄—Si₁₆原子簇分子间的结构衍生关系为: 依次增加一个二配位或三配位的表面原子, 分子表面被四元蝶形环 Si₄(D_{2d})所覆盖; Si_n(n=5—16)结构中多含有 Si₅(D_{3h})、Si₆(D_{2d})区域结构单元, 笼状 Si₁₀及 Si₁₆的表面原子均为三配位或三配位以上, 预计 Si₅、Si₆、Si₁₀及 Si₁₆是硅原子簇碎片化产物分布中丰度较高的序列; 在这一范围内的分子结构呈与晶体硅结构(金刚石)无关的密堆积, 最高配位数为5, 在小于半球的立体角内形成六配位的硅中心, 使该簇合物在能量上不稳定.

关键词 多体展开势能函数, 硅原子簇, 结构, 稳定性, 表面结构

基于从晶体硅确立的多体展开势能函数, 前文^[1]研究了小的硅原子簇 Si_n(n=2—8)的详细结构和稳定性, 发现小的硅原子簇分子间存在如下结构衍生关系, 即依次增加一个二配位的桥原子, 分子表面被四元蝶形环(D_{2d})所覆盖, 形成与晶体硅结构无关的密堆积. 这一结果与从头计算结果相当吻合. 借助于分子图象软件, 本文继续探讨 Si₉—Si₁₆的分子结构和稳定性, 研究上述结构衍生关系在更大范围内是否仍得到保持. 对 n>10 的硅原子簇, 尚无从头计算结果可资比较^[2], 而 Stillinger-Weber 模型函数为 Si₂—Si₁₇所预测的结构^[3]多是从头计算的不稳定构型, 其合理性已受到多位作者的批评^[4], 实验中已观察到 Si₆、Si₁₀及 Si₁₆形成丰度较高的幻数序列^[4], 但未提供任何结构信息. 显然, 对这一范围的硅原子簇分子的结构进行进一步研究, 在理论和实践方面均具有重要意义.

1 势能函数模型及结构优化方案简述

多体展开势能函数模型的详细阐述可参见文献^[1,5,6], 硅的四次方多体展开势能函数是通过拟合晶体硅的性质优化确定的, 其参数列于文献^[1,6].

原子簇 X_n 的势能面具有 3n-6 个自由度和多重极小点, 且其复杂程度随 n 的增大急剧增加. 限于现行优化程序只能发现与初始结构最邻近的局部极小, 需要建立不同的、最好是随机分布的初始结构, 然后进行坐标的自由优化, 这样才能提高发现最优结构的几率. 为此, 本文采取如下优化方案: (1) 采用随机构造“分子片”的初始化方案, 即以完全随机的方式(调

收稿日期: 1993-03-20. 修改稿收到日期: 1993-07-21. 联系人及作者: 李思殿, 男, 34岁, 硕士, 副教授.

* 山西省回国留学基金资助课题.

用随机数产生程序 RAN 2^[7]构造初始结构, 然后进行 $3n-6$ 个坐标的完全优化(即优化过程不加任何约束条件). 这一方案对小的原子簇($n \leq 13$)比较有效, 对大的原子簇则易产生解离



Fig. 1 Initial structure of body-centered cubic (bcc) Si_{15} (a) and its optimized result (b)

The coordination number of the central atom is increased from 8 to 14 through structural optimization, making the molecule more globular.

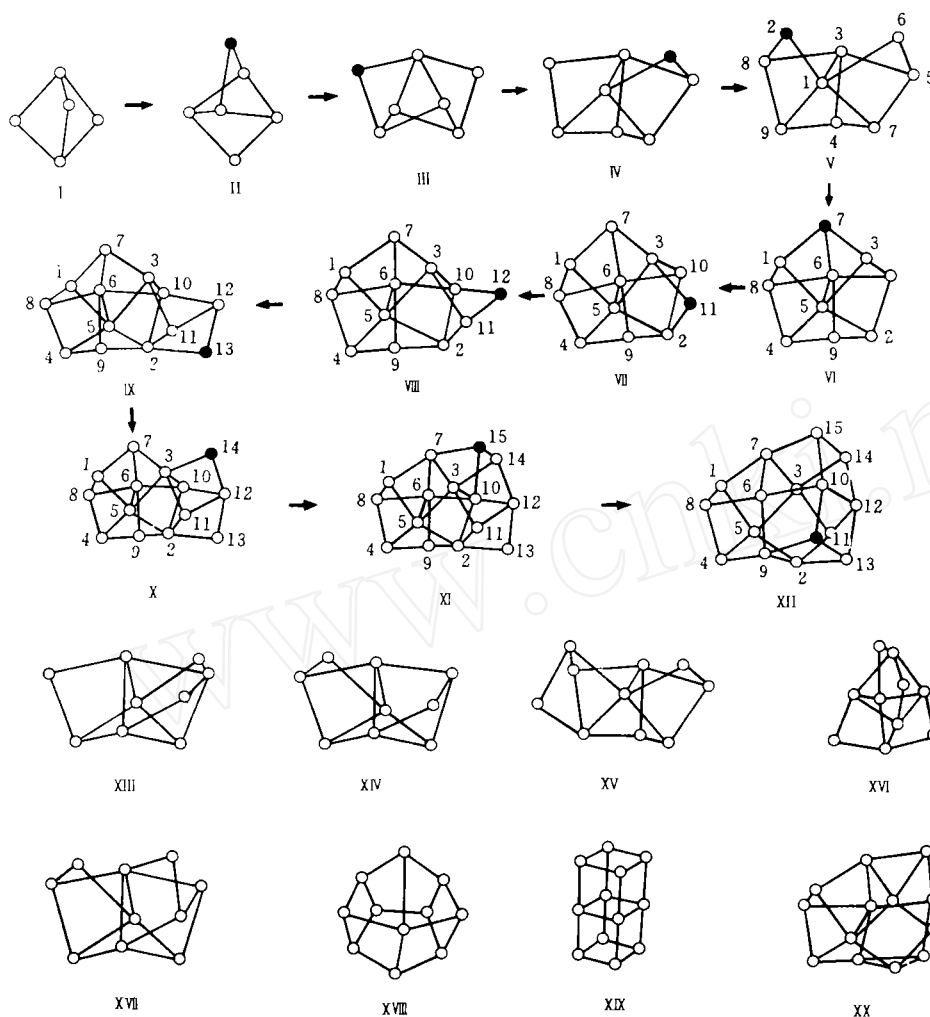


Fig. 2 Stable structures of Si_4-Si_{16} clusters and the structural growth patterns of silicon microclusters

I—III, Illustration of the structural growth patterns from Si_4 to Si_{16} ; Si_n clusters can be constructed by successively adding two- or three-coordinated atoms to Si_{n-1} , forming molecules covered exclusively with four-membered rings (D_{2d}). XIII—XX, part of the stable structures not included in I—III.

结构, 因为随机构造的分子片很可能与势能面上的某些导向无穷远处的“深谷”相毗邻. (2) 截取常见晶体结构(金刚石 dia、简单立方 sc、体心立方 bcc 及面心立方 fcc)的“微观晶体碎片”作为初始结构, 即以任一原子为中心, 按某一晶体结构的原子分布, 由近及远形成原子簇的初始结构. 例如, 体心立方 Si_{15} (bcc Si_{15}), 是由中心原子、8 个最邻近原子和 6 个次邻近原子构成的, 可标记为(1:8:6, 图 1(a)). 对这一结构进行坐标自由优化后, 成为如图 1(b)的结构, 中心原子的配位数由 8 提高到 14, 表面仍被四元环所覆盖. 值得指出的是, 图 1(b)并非 Si_{15} 的最稳定构型, 随机化初始结构的优化结构(图 2 XI, C_1)具有更低的能量. 事实上, 除 Si_{15} 以外, 其余 $n \leq 16$ 的微观晶体碎片经自由优化后均蜕变为对称性更低的密堆积结构. (3) 借鉴已得到的 Ge_n 的优化结果作为相应 Si_n 优化的起点, 各种迹象表明, 硅和锗的晶体及原子簇在结构上相似^[4], 因而这一方案可以节省很多机时. (4) 对以上优化结果, 均以蒙特卡罗方法^[1]加以验证, 确认所取得的结构为势能面上的极小点.

2 Si_8 — Si_{16} 原子簇分子的结构和稳定性

表 1 列出以上优化方案所确定的低能量构型, 图 2(I—XII)表明 Si_5 — Si_{16} 稳定结构间的衍生关系, 图 2(XIII—XX)补充说明部分稳定结构. 虽然 Si_8 — Si_{16} 的可能几何异构体数目很大, 但大量随机化初始结构的自由优化并未产生能量更低的结果. 显然, 由于物理和化学因素, 尤其是成键因素的影响, 原子簇的稳定异构体的数目是相当有限的. 例如, Si_5 只有 1 种稳定结构^[1,4], Si_8 也只发现 3 种能量较低的构型^[1,4]; 而大量几何异构体在能量上并不稳定, 优化后蜕变为对称性更低、结合能更高的结构. 例如, 具有四面体对称性(T_d)及多种随机化初始结构的 Si_{10} 优化后均产生 D_{4d} Si_{10} (VI). 从我们对小的的硅原子簇^[1]和锗原子簇的优化结果看, 随机化初始结构的完全优化结果以最优结构出现的几率最大, 因此本文的结果是可靠的.

由 C_1 Si_8 (IV) 生成 Si_9 可以有多种方式(V, VIII, XIV), 三者能量上相差很小($\Delta E_k < 0.03$ eV), 且其对称性和结合能(3.57 eV)与相应的从头计算结果(C_1 , 3.59 eV)^[2-4]均很接近. Si_{10} 也可以有多种稳定异构体(VI, XV—XVII), 其中以 D_{4d} Si_{10} (VI) 最为稳定. 这一笼状结构与从头计算为 Si_{10} 所预测的 D_{4d} 稳定结构^[2,3]类似; 但沿四重轴方向的压缩更为严重, 导致赤道方向部分键的断裂, 而形成两个五配位硅原子, 不再存在二配位桥原子. 这一结构在 Si_2 — Si_9 诸稳定结构中尚未出现过, 它是 Si_2 — Si_{10} 这一范围内最稳定的结构. 值得指出的是, 从头计算方法目前尚未确定 Si_{10} 的基态构型, 从本文计算结果来看, 笔者认为这一笼状 D_{4d} 结构极可能是 Si_{10} 的最优结构. 另外, 本文确定的 D_{2d} Si_{10} (XVI) 与从头计算为 Si_{10} 确定的 T_d 稳定结构类似(但中间 4 个原子偏离平面), 其结合能(3.60 eV)与相应电子结构计算值(3.82 eV)也吻合较好. Si_{11} — Si_{16} 的稳定结构则都可以认为是在笼状 Si_{10} 的基础上衍生出来的(VII—XII). 还应注意到, Si_{10} 、 Si_{13} 、 Si_{14} 及 Si_{15} 分别具有 2、3、4 及 5 个五配位原子, 平均配位数由 3.4 提高到 3.7; 但当生成 Si_{16} 时, 三配位的 16 号原子的加入并未使 10 号原子的配位数由 5 提高到 6, 反而使分子中所有的五配位中心消失, 形成空心笼状 Si_{16} (XII), 这一结构也不存在二配位原子, 平均配位数为 3.5, 结合能达 3.95 eV.

另外, 需要提及的是, 具有 D_{4h} 对称性的 Si_{12} (两个相融合的立方体 XIX) 也相当稳定, 这是因为其表面完全为四元环所覆盖. 图 1(a) bcc Si_{15} 初始结构经坐标自由优化后保持对称性(O_h)不变, 优化前后分子表面也均只含有四元硅环, 但这一结构比已发现的 C_1 Si_{15} (XI) 结合能低约 0.1 eV, 与优化前相比分子半径压缩约 9%, 整体进一步球形化(图 1(b)).

Table 1 Optimized structures and binding energies of Si_n—Si₁₆ microclusters*

Si _n	Structure	Symmetry	Bond length(nm)	Energy per-atom(eV)
Si ₉	IV	C ₂	0.259(1—2), 0.257(2—7), 0.269(1—9) 0.262(2—8), 0.251(6—7), 0.255(6—8)	3.57(g)
	V	C ₁	0.255(1—2), 0.286(1—3), 0.258(1—9, 3—4) 0.262(3—8), 0.251(2—8), 0.256(8—9)	3.55(l)
	VII	C ₁	0.255(2—3, 7—9), 0.271(2—7), 0.261(2—4) 0.258(4—6), 0.266(6—7), 0.249(8—9), 0.263(6—8)	3.54(l)
Si ₁₀	VI	D _{3d}	0.260(6—8), 0.252(4—9), 0.304(5—6)	3.74(g)
	IV	C ₁	0.248—0.270	3.62(l)
	VII	C ₂	0.248—0.272	3.62(l)
	XVI	D _{2d}	0.254—0.269	3.60(l)
Si ₁₁	VII	C ₁	0.257(1—5, 2—10, 3—10), 0.251(1—7, 4—9) 0.253(1—8, 4—8), 0.265(2—5, 3—5), 0.260(2—9, 6—8) 0.259(2—10, 3—7, 3—11, 4—5, 6—7), 0.255(6—10)	3.75(g)
			0.249—0.259	3.68(l)
			0.250—0.256	3.81(g)
Si ₁₂	XIX	D _{3h}	0.253(1—8), 0.251(1—7), 0.259(1—5), 0.257(3—7) 0.267(3—11), 0.261(3—5, 3—10, 6—10), 0.257(10—12) 0.303(5—6), 0.259(6—8), 0.248(11—12)	3.79(l)
	VIII	C ₁	0.253(1—8, 4—8), 0.267(2—5), 0.271(2—11) 0.264(2—10, 10—12), 0.260(2—9, 6—8, 6—10) 0.262(3—5, 3—11), 0.301(5—6), 0.257(6—9) 0.253(11—12), 0.250(12—13)	3.81(g)
Si ₁₃	X	C ₁	0.258(1—5, 2—13, 3—7, 3—10, 4—5), 0.251(1—7, 4—9) 0.253(1—8, 4—8), 0.267(2—5), 0.271(2—11) 0.264(2—10, 10—12), 0.260(2—9, 6—8, 6—10) 0.262(3—5, 3—11), 0.301(5—6), 0.257(6—9) 0.253(11—12), 0.250(12—13)	3.81(g)
			0.246—0.292	3.78(l)
Si ₁₄	X	C ₁	0.258(1—5, 6—7, 6—10, 11—12, 3—14), 0.251(1—7) 0.253(1—8), 0.298(5—6), 0.269(10—12) 0.255(12—14), 0.267(3—5, 3—11), 0.261(3—10, 6—8)	3.80(g)
			0.251—0.267	3.87(g)
Si ₁₅	Fig. 1(b)	C ₁	0.251—0.267	3.87(g)
		O _h	0.253—0.309	3.77(l)
Si ₁₆	XII	C ₁	0.247—0.263	3.95(g)

* g, global minimum, l, local minimum.

3 讨论与结论

本文及前文^[1]的结果表明：(1) Si_n—Si₁₆原子簇的结构衍生关系为：依次增加一个二配位或三配位的表面原子，分子表面为四元蝶形环所覆盖；立方体 Si₈，D_{3h} Si₁₂及 Si₁₅作为高对称性稳定结构，也是因为其分子表面只含有四元硅环所致。(2) Si_n稳定结构中多含有 D_{3h} Si₅及 D_{2d} Si₆结构单元，这一现象在 Si₅—Si₁₀的结构中尤为突出(图 2)；n≥11 时，则增加了 Si₁₀笼状结构单元，Si₁₆及 Si₁₀最稳定结构的表面原子均为三配位或三配位以上。预计 Si₅、Si₆、Si₁₀及 Si₁₆构成气相硅原子簇碎片化产物分布中丰度较高的序列。质谱测定表明，Si₆、Si₁₀及 Si₁₆确构成幻数序列^[4]，与本文结构分析结果基本吻合，但 Si₆、Si₁₀及 Si₁₆并非象人们早期所想象的那样具有晶体硅(金刚石结构)中的椅式六元环或为椅式六元环所覆盖的立体结构碎片的结构^[4]。(3) 在 Si₄—Si₁₆范围内硅原子簇倾向于形成与晶体硅结构无关的密堆积。由于分子表面仅被四元环覆盖，最高配位数达到 5，这些结构显然比只含有椅式六元环及四配位硅中心的金刚石结构更为密集。另外，从 Si₁₆的形成可以看到，在小于半球的立体角内形成六配位的硅

中心将在能量上导致簇分子的不稳定,这显然与硅的成键能力及空间阻碍均有关。(4)基于锗的多体展开势能函数^[6]对锗原子簇的优化结果与以上讨论完全类似,这显然是由二者类似的电子结构和成键能力所决定的。但 Si_n 、 Ge_n 及 Sn_n 原子簇与第二周期碳的原子簇 C_n 在结构上截然不同:后者通过离域大 π 键和多重中心形成线状、环状乃至球状开放结构^[4,8],而 Si_n 、 Ge_n 及 Sn_n 却只能通过形成密堆积结构以减少其表面的悬空键。

参 考 文 献

- 1 LI Si-Dian, Johnston R. L., Murrell J. N.; J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1992, **88**(9): 1229
- 2 Raghavachari K., Rohlfing C. M.; J. Chem. Phys., 1988, **89**: 2219
- 3 Blaisten-Barojas E., Levesque D.; Physics and Chemistry of Small Clusters; NATO ASI Series B, 158, Edited by Jena P., Rao B. K., Shanna S. N., Plenum, New York, NY, 1987: 157
- 4 Mandich M. L., Reents Jr. W. D., Bondybey V. E.; Atomic and Molecular Clusters, Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Edited by Bernstein E. R., Elsevier, Amsterdam, 1990, **68**: 277
- 5 Li Si-Dian, Johnston R. L., Murrell J. N.; Chi. J. Phys. Chem. (物理化学学报), 1993, to be published
- 6 Eggen B. R., Johnston R. L., Li Si-Dian, Murrell J. N.; Mol. Phys., 1992, **76**: 619
- 7 Press W. H., Flannery B. P., Teukolsky S. A., Wetterling W. T.; Numerical Recipes, Cambridge: Cambridge University Press, 1990: 197
- 8 William W. Jr., Richard J. Van Zee; Chem. Rev., 1989, **89**: 1713

Application of the Many-Body Expansion Potential Energy Functions to the Study of Group IV Atomic Microclusters (IV)

— Structures and Stabilities of Si_n — Si_{16} Microclusters

LI Si-Dian

(Department of Chemistry, Yuncheng Advanced Training College, Yuncheng, 044000)

Abstract A many-body expansion potential energy function is used to study the structures and stabilities of silicon microclusters, suggesting that firstly, Si_4 — Si_{16} clusters can be constructed by successively adding two- or three-coordinated atoms, forming surfaces covered with four-membered butterfly rings (D_{2d}); secondly, the trigonal bipyramid Si_5 (D_{3h}) and D_{2d} Si_6 are the building blocks for most of these compact structures with a D_{4d} cage Si_{10} added in for the clusters with over 10 atoms and both Si_{10} and Si_{16} are covered with three- or four- or five-coordinated atoms, predicting that Si_5 , Si_6 , Si_{10} , and Si_{16} be the prominent peaks in the mass spectra of fragmented silicon clusters, in agreement with experiments; and finally, these non-diamond compact structures have a maximum coordination number of five and the formation of six-coordinated silicon centres within half a sphere leads to destabilization in energy.

Keywords Many-body expansion potential energy function, Silicon clusters, Structures, Stabilities, Surface structures

(Ed.: B, S)