

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2022.128

$V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$) 团簇几何结构、稳定性及特性分析

李成刚^{1,2}, 申梓刚¹, 崔颖琦¹, 田浩¹, 丁艳丽¹, 任保增²

(1. 郑州师范学院 物理与电子工程学院, 郑州 450044; 2. 郑州大学 化工与能源学院, 郑州 450001)

摘要: 随着硅团簇研究的深入, 过渡金属原子掺杂硅团簇的研究得到广泛关注。基于密度泛函理论, 系统分析了钒原子掺杂硅团簇的几何结构、稳定性及特性。首先, 基于粒子群优化算法的卡里普索结构预测程序, 对 $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$) 团簇的基态和亚稳态结构进行了系统搜索。B3LYP/6-311+G(d)水平下优化发现, 基态结构中 2 个钒原子的掺杂引起了原硅团簇结构的重构; 随着掺杂体系尺寸增大, 2 个钒原子 (形成 V-V 键) 逐渐被硅笼包裹。其次, 以此结构为基础, 通过分析平均键能、二阶能量差分 and HOMO-LUMO 能隙, 研究了体系的稳定性。结果表明, $V_2Si_{12}^{-0}$ 团簇在各自体系中具有相对高的稳定性。此外, 磁性分析发现, 闭壳层 V_2Si_n ($n=8\sim 17$) 体系的总自旋磁矩均为零, 开壳层 V_2Si_n ($n=8\sim 17$) 体系分别拥有 1 μB 的总磁矩。分析极化率发现, $V_2Si_8^{-0}$ 拥有最大的平均极化率, 具有强的非线性光学效应。拟合得到的光电子能谱、红外和拉曼光谱为进一步的实验研究提供了理论支持。热力学特性分析表明, 研究体系在热力学上是稳定的。随着温度升高, 定容热容和标准熵逐渐增大; 随着压强增大, 标准熵逐渐减小。

关键词: 卡里普索; 几何结构; 稳定性

中图分类号: O6

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2024)05-122-11

Geometric structures, stabilities and properties of $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$) clusters

LI Chenggang^{1,2}, SHEN Zigang¹, CUI Yingqi¹, TIAN Hao¹, DING Yanli¹, REN Baozeng²

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, P. R. China; 2. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, P. R. China)

Abstract: The study of silicon clusters has led to significant interest in transition metal atoms doped silicon clusters. In order to provide robust guidelines for future experimental and theoretical investigations of vanadium doped silicon nanomaterials, the geometric structures, stabilities and properties of $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$) clusters were systemically studied using density functional theory. Firstly, the lowest and lower lying energy structures of $V_2Si_n^{-0}$

收稿日期: 2022-07-25 网络出版日期: 2022-11-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11904328, 12104416); 郑州师范学院青年骨干教师培养计划(QNGG-211361); 郑州师范学院本科教学改革研究项目(JXGG-20773); 郑州师范学院优秀基层教学组织建设项目(物理与电子工程学院物理学教研室)资助。

Supported by National Natural Science Foundation of China (11904328, 12104416), Training Plan for Young Core Teachers in Zhengzhou Normal University (QNGG-211361), Reform of Undergraduate Teaching in Zhengzhou Normal University (JXGG-20773), and Basic Teaching Organization of Zhengzhou Normal University (Physics Teaching and Research Office in College of Physics and Electronic Engineering).

作者简介: 李成刚(1979—), 男, 博士, 主要从事团簇的结构及物性研究, (E-mail)chenggangli@zznu.edu.cn。

通信作者: 申梓刚, 男, 博士, 教授, (E-mail)11134809@qq.com。

($n=8\sim 17$) clusters were globally predicted using the CALYPSO (crystal structure analysis by particle swarm optimization) searching method via the particle swarm optimization algorithm. Geometry optimization at the B3LYP/6-311+G(d) level revealed that two vanadium atoms tend to form V_2 bonds encapsulated gradually into silicon cages with an increasing number of silicon atoms. Secondly, based on the lowest energy structures, calculations of the average binding energy, second order energy difference, and HOMO-LUMO gaps indicated that the $V_2Si_{12}^{-0}$ clusters exhibit higher stability, respectively. In addition, magnetic properties analyses revealed that the total magnetic moment is zero for the closed-shell structures of V_2Si_n ($n=8\sim 17$) clusters; However, the open-shell structures of V_2Si_n ($n=8\sim 17$) clusters have magnetic moments with values of 1 μB . Upon polarizability analysis, $V_2Si_8^{-0}$ clusters with the highest mean dipole polarizability possess stronger nonlinear optical properties. Furthermore, the simulated PES(photoelectron spectroscopy), IR (infrared), and Raman spectra can provide theoretical guidance for future experimental investigations. Finally, the lowest energy structures of V_2Si_n ($n=8\sim 17$) clusters are stable thermodynamically. Moreover, the heat capacity at constant volume (C_v) increases with the increasing of temperature, and standard entropy (S) decreases with temperature increasing.

Keywords: CALYPSO; geometric structures; stabilities

位居第 IVA 族的硅原子 sp^2 轨道杂化缺失, 导致其存在大量悬挂键, 使硅团簇的稳定性很差。大量的理论和实验研究发现, 当非金属或金属原子掺杂硅团簇后, 原有硅团簇的几何结构和性质发生了很大变化, 如: 提高了稳定性、提升了特性(如能级结构、电离势、几何结构和电子布局等)、改变了反应活性、改变了局域电子磁矩的分布等^[1-5]。特别是具有空 d 轨道的过渡金属原子掺杂硅团簇, 不仅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, 有效提高硅团簇的稳定性, 而且产生具有高对称性的新颖构型, 表现出诸多特殊物理化学特性。因此, 此类掺杂体系引起了科研工作者的广泛关注。文献[6-8]报道了在实验中制备出过渡金属掺杂硅团簇。基于密度泛函理论, 众多研究关注不同电荷下过渡金属原子(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 等)掺杂硅团簇的几何结构、稳定性和电子特性^[9-12]。基于实验和密度泛函理论相结合, 文献[13-14]报道了过渡金属(V、Mn、Ag)掺杂硅团簇的几何结构、电荷及 HOMO-LUMO 能隙。此外, 对 Cu、Cr、Ti、Co 和 Au 等掺杂不同尺寸硅团簇的几何结构、稳定性和电子及磁学特性的研究发现, 基态结构多呈现为过渡金属原子内包于硅团簇的笼式结构, 如: $CuSi_{12}^{-}$ 、 $CrSi_{10}^{-}$ 、 $TiSi_{12}$ 、 $CoSi_{10}$ 和 $AuSi_{12}$ 等^[15-19]。

双原子掺杂硅团簇后的结构和电子特性会如何变化呢? 在 B3LYP/LANL2DZ 水平下, Han 等^[20]对 Mo_2Si_n ($n=9\sim 16$) 的几何结构, 相对稳定性和电荷转移特性进行了研究。结果发现, 随着体系尺寸的增大, Mo-Mo 逐渐被硅笼包裹。Ji 等^[21]的研究表明, 从 $n=10$ 开始, Pd_2Si_n ($n=9\sim 16$) 团簇中的一个 Pd 原子也逐渐被硅笼包围。随后, 中性和带电 Rh_2Si_n ($n=1\sim 10$) 团簇的电子特性^[22], M_2Si_8 ($M=Ti-Zn$) 团簇的几何结构、稳定性和磁性^[23-24], 中性和阴性 T_2Si_n ($T=Cr, Mn, Fe, Co, Ni; n=1\sim 8$) 团簇的磁性也逐步被研究^[25-26]。特别是 Xu 等^[27-28]利用实验的光电子能谱和密度泛函理论, 对 2 个 V 原子掺杂硅团簇的结构和特性进行了系统研究。结果发现, 2 个 V 原子的掺杂使得原硅团簇的结构产生了重构。其中, V_2Si_6 团簇拥有高对称性的 D_{3d} 点群对称结构, V_2Si_n 中 V-V 键表现出较强的稳定性。此外, Lu 等^[29]利用密度泛函理论研究了 $V_2Si_n^{-0}$ ($n<12$) 结构的生长模式, 拟合出了阴离子团簇的光电子能谱, 讨论了体系的相对稳定性和电荷转移特点, 发现了中性和阴性 V_2Si_{10} 拥有相对高的稳定性。在课题组前期工作中, 对 V_2Si_n ($n=1\sim 10$) 团簇的结构、稳定性和电子特性进行了深入研究^[30]。结果发现, $n=1\sim 8$ 时, 2 个 V 原子占据表面位置, $n=9\sim 10$ 时, 其中一个 V 原子被硅笼包裹, V_2Si_6 团簇具有相对高的稳定性, 电荷从 V 向 Si 原子转移, V 和 Si 原子之间存在强的 sp 轨道杂化。

在前期工作基础上, 笔者增大了研究对象的尺寸范围, 同时考虑电荷影响, 利用卡里普索结构预测程序和密度泛函理论, 搜索了不同电荷下 V_2Si_n ($n=8\sim 17$) 团簇的基态和亚稳态结构。基于基态结构, 分析了不同尺寸下团簇的相对稳定性, 研究了掺杂体系的磁性和极化率, 拟合出了光电子能谱、红外和拉曼光谱, 讨论了体系的热力学特性, 以及温度、压强对热力学参数的影响。

1 计算方法

本研究中的计算均在 Gaussian 09 程序下进行^[31],对于 $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$)团簇结构的优化和特性的计算均采用 B3LYP 泛函,对于 V 和 Si 原子均采用 6-311+G(d)基组。其中,对研究对象初始结构的搜索中,引入了卡里普索(crystal structure analysis by particle swarm optimization, CALYPSO)结构预测程序^[32-34]。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和粒子群优化算法的结构演化技术等,以保证对团簇势能面的有效探索,具体的描述可以参阅相关已报道的文献^[35-37]。具体搜索过程如下:首先,基于不同自旋多重度(1、3、5、7;2、4、6、8),利用 PBE/3-21G 水平对初始结构进行搜索,通过设置种群数和演化的代数参量,即可得到相应数量的初始结构数(总结构数=种群数×代数)。其次,从一定数量初始结构中筛选出能量差超过 0.3 eV 的 50 个结构,再利用高精度的 B3LYP 泛函和 6-311+G(d)基组对其进行优化^[38-39],进而确定体系的基态和亚稳态结构。此外,为了验证 B3LYP 泛函的合理性,分别计算了不同泛函(B3PW91、BPW91、BP86、BLYP、B3LYP、B3P86、PW91、TPSSH、PBE、PBE0)下 Si_2 、 V_2 和 SiV 团簇的键长、频率、垂直电离能(vertical ionization potentials, VIP)和离解能(D_e),计算结果见表 1。

对比发现,不同泛函下的键长、频率、VIP 和 D_e 的计算值和实验值各有偏差,为了确定适合本研究的最佳泛函,计算了每个泛函下参数实验值和计算值的最小均方根(root mean square, RMS)值 V_{RMS} :

$$V_{RMS} = \sqrt{\frac{\left(\frac{\chi_{\text{expt}} - \chi_{\text{calc}}}{\chi_{\text{expt}}}\right)_1^2 + \left(\frac{\chi_{\text{expt}} - \chi_{\text{calc}}}{\chi_{\text{expt}}}\right)_2^2 + \dots + \left(\frac{\chi_{\text{expt}} - \chi_{\text{calc}}}{\chi_{\text{expt}}}\right)_m^2}{m}} \quad (1)$$

式中: χ_{expt} 、 χ_{calc} 分别表示键长、频率、垂直电离能和离解能等物理量的实验值和计算值; m 表示计算的不同泛函数量。

结果发现,B3LYP 泛函拥有最小的 V_{RMS} 。因此,B3LYP 泛函可以应用到对过渡金属钒掺杂硅团簇的结构和电子特性的研究中。需要注意的是,该泛函的合理性已被其他科研工作者验证^[27,30]。为了进一步确保优化后基态结构的合理性,基于 ORCA 下的 CCSD(T)/aug-cc-PVDZ 方法,计算了 B3LYP/6-311+G(d) 方法下优化的前 3 个低能异构体的单点能^[40],具体计算结果见图 1。图中蓝色和绿色分别表示 V 和 Si 原子。 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ 分别表示中性团簇能量从高到低的排列顺序; $a1$ 、 $a2$ 、 $a3$ 分别表示阴性团簇能量从高到低的排列顺序。

表 1 不同密度泛函下 Si_2 、 V_2 和 SiV 团簇的键长(r)、频率(ω)、垂直电离能(VIP)、离解能(D_e)和 V_{RMS}

Table 1 Bond length (r), frequency (ω), vertical ionization potentials (VIP), dissociation energy (D_e) and V_{RMS} of Si_2 , V_2 and SiV clusters based on different density functions

泛函数	r/pm			ω/cm^{-1}		VIP/eV		D_e/eV	V_{RMS}
	Si_2	V_2	VSi	Si_2	VSi	Si_2	V_2	V_2	VSi
B3PW91	215.7	170.0	226.8	555.0	319.2	7.9	6.1	3.0	0.051 1
BPW91	217.7	174.0	219.2	530.6	372.9	7.9	6.2	3.2	0.064 7
BP86	217.9	174.0	217.6	527.0	390.0	8.0	6.5	3.3	0.081 2
BLYP	219.2	176.0	233.8	509.9	342.0	7.7	6.3	3.1	0.038 6
B3LYP	228.1	171.0	225.8	485.5	324.7	7.9	6.3	3.1	0.035 1
B3P86	215.4	170.0	224.7	557.3	330.8	8.5	6.7	3.1	0.056 0
PW91	217.5	174.0	218.2	531.8	382.7	7.9	6.3	3.3	0.074 2
TPSSH	215.9	172.0	223.6	550.9	338.4	7.9	6.0	3.1	0.051 1
PBE	217.7	174.0	218.6	531.7	381.6	6.7	6.3	3.3	0.089 4
PBE0	215.3	169.1	228.5	562.4	315.9	7.9	6.0	3.3	0.046 9
Exp ^[9,41-44]	224.6	175.7	237.9	511.0	323.0	7.9	6.4	3.3	

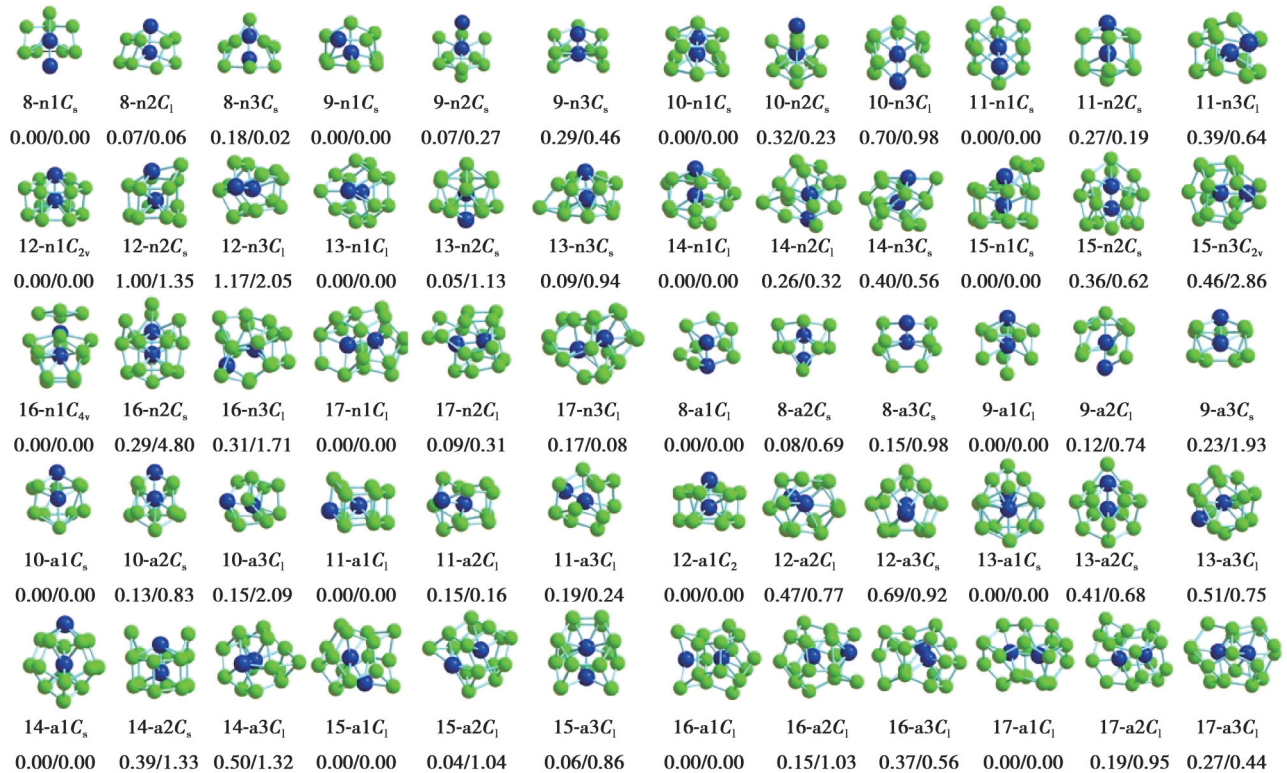


图 1 $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$)团簇的基态和亚稳态结构、点群对称, B3LYP/6-311+G(d)和 CCSD(T)/aug-cc-PVDZ//B3LYP/6-311+G(d)水平下的相对能量

Fig. 1 The lowest and low-lying structures of $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$) clusters along with the point group symmetry and relative energy at the B3LYP/6-311+G(d) and CCSD(T)/aug-cc-PVDZ//B3LYP/6-311+G(d) levels, respectively

2 结果讨论

2.1 $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$)团簇几何结构

基于上节中的卡利普索结构预测程序,在 B3LYP/6-311+G(d)水平下对 $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$)团簇的几何结构进行了优化,优化后的基态和亚稳态结构见图 1。首先,对比 B3LYP/6-311+G(d)和 CCSD(T)/aug-cc-PVDZ//B3LYP/6-311+G(d)水平下的能量发现,虽然在 2 种方法下相对能量排序有变化,但基态结构保持着最大能量值,说明采用 B3LYP/6-311+G(d)方法优化得到的基态结构是合理的。其次,对比文献[29]的研究结果发现,本研究中优化的 V_2Si_8 、 V_2Si_{10} 、 $V_2Si_8^-$ 和 $V_2Si_{12}^-$ 基态结构与其完全相同。然而, V_2Si_9 、 V_2Si_{11} 、 $V_2Si_9^-$ 、 $V_2Si_{10}^-$ 和 $V_2Si_{11}^-$ 基态结构同本文优化后基态结构不同,为了确保上述基态结构的合理性,基于 B3LYP/6-311+G(d)方法,对文献[29]中 V_2Si_9 、 V_2Si_{11} 、 $V_2Si_9^-$ 、 $V_2Si_{10}^-$ 和 $V_2Si_{11}^-$ 基态结构进行了重新优化,结果发现,文献[29]中 V_2Si_9 (0.89 eV)、 V_2Si_{11} (0.43 eV)、 $V_2Si_9^-$ (0.23 eV)、 $V_2Si_{10}^-$ (0.24 eV)和 $V_2Si_{11}^-$ (0.12 eV)的基态结构能量均高于本研究中优化后的基态结构能量。此外,所有掺杂体系基态呈笼式结构,且随着掺杂体系尺寸增大,掺杂的 2 个钒原子逐渐从笼子表面进入内部。

2.2 相对稳定性

确定了 $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$)团簇的基态构型后,通过计算平均键能(average binding energy) E_b 、二阶能量差分(second order energy difference) $\Delta^2 E$ 和 HOMO-LUMO 能隙(HOMO-LUMO energy gap) E_{gap} ,对体系的稳定性进行了研究,对应的计算公式如下

$$\begin{cases} E_b(V_2Si_n) = [nE(\text{Si}) + 2E(\text{V}) - E(V_2Si_n)] / (n+2), \\ E_b(V_2Si_n^-) = [(n-1)E(\text{Si}) + E(\text{Si}^-) + 2E(\text{V}) - E(V_2Si_n^-)] / (n+2), \\ \Delta^2 E(V_2Si_n^{-0}) = E(V_2Si_{n-1}^{-0}) + E(V_2Si_{n+1}^{-0}) - 2E(V_2Si_n^{-0}). \end{cases} \quad (2)$$

式中, E 为对应原子的能量。

图2给出了 E_b 、 Δ^2E 和 E_{gap} 随尺寸变化的关系。 V_2Si_n ($n=8\sim 10$) 团簇的 E_b 小于对应纯硅团簇的 E_b , 说明掺杂体系的稳定性小于纯硅团簇的稳定性; 当 $n \geq 11$ 时, 掺杂体系的稳定性大于对应纯硅团簇的稳定性。对于阴离子体系, 当 $n \geq 12$ 时, 掺杂体系的稳定性大于对应纯硅团簇的稳定性; 当 $n < 12$ 时, 掺杂体系的稳定性弱于对应纯硅团簇的稳定性。 $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$) 团簇的 Δ^2E 随尺寸增大呈现奇偶变化的规律, 当 n 为偶数时表现出相对高的稳定性。 V_2Si_n ($n=8\sim 17$) 团簇的 E_{gap} 随尺寸的增大先增大后减小, 在 $n=10$ 具有最大值。对于阴离子体系, 其 E_{gap} 也表现出奇偶变化的规律。结合 Δ^2E 和 E_{gap} 的分析可得, $V_2Si_n^{-0}$ 团簇在各自体系中具有相对高的稳定性。

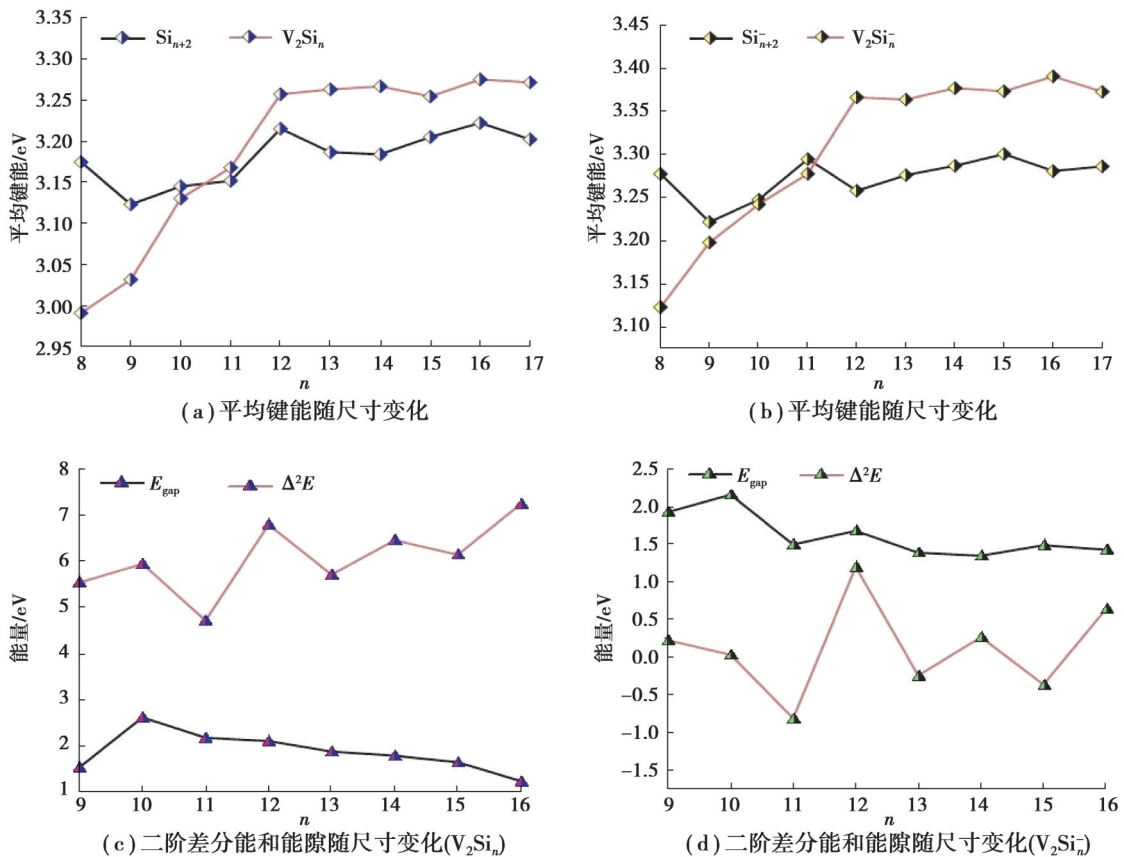


图2 基态团簇的平均键能、二阶差分能和HOMO-LUMO能隙随尺寸变化

Fig. 2 Size dependence of the average binding energies, the second-order energy differences and HOMO-LUMO gaps

2.3 磁性分析

本节中, 基于B3LYP泛函和6-311+G(d)全电子基组对磁学特性进行了分析讨论。轨道的电子占据数由Mulliken布局分析得到, 磁矩可由自旋向上态(α)和自旋向下态(β)电子占据数之差获得。对于 V_2Si_n ($n=8\sim 17$) 团簇, 布局分析发现, 所有尺寸的团簇都没有单电子占据分子轨道, 每个团簇($n=8\sim 17$) 拥有的分子轨道数分别为79、88、93、100、107、114、121、128、135和142, 每个轨道上填充2个电子, 即所有电子两两配对, 电子轨道排布形成闭壳层, 总自旋磁矩为零, 即发生了“磁矩猝灭”现象。因此, V_2Si_n ($n=8\sim 17$) 团簇不具有磁性。对于 $V_2Si_n^-$ ($n=8\sim 17$) 体系, 从其轨道布局可以发现, 电子占据不同的 α 和 β 轨道, 对应 $n=8\sim 17$, α 和 β 轨道电子占据数分别为(80, 79)(87, 86)(94, 93)(101, 100)(108, 107)(115, 114)(122, 121)(129, 128)(136, 135)和(143, 142)。对比发现, 电子在 α 轨道上的占据数比在 β 轨道上的多了一个, 每个轨道对应一个玻尔磁子。因此, $V_2Si_n^-$ ($n=8\sim 17$) 体系分别具有1 μB 的总磁矩。图3显示了 $V_2Si_n^-$ ($n=8\sim 17$) 体系中V和Si原子的局域磁矩。整体来看, $V_2Si_8^-$ 和 $V_2Si_{17}^-$ 中V原子的局域磁矩和Si原子的局域磁矩几乎相等, 其他尺寸下, V原子的局域磁矩均大于Si原子的局域磁矩。

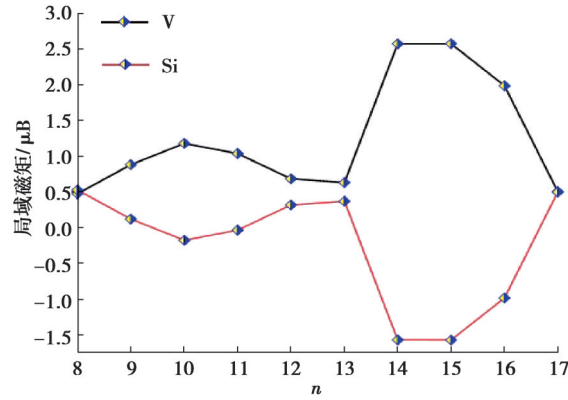


图 3 V₂Si_n⁻⁰ (n=8~17)团簇基态中V和Si原子的局域自旋磁矩

Fig. 3 Local spin magnetic moments of V and Si atoms for the lowest energy structures of V₂Si_n⁻⁰ (n=8~17) clusters

2.4 极化率

为了考查 V₂Si_n⁻⁰ (n=8~17)团簇对外场的响应,计算了平均极化率 $\bar{\alpha}$ 和各向异性极化率 $\Delta\alpha$,公式为

$$\begin{cases} \bar{\alpha} = \frac{1}{3N}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \\ \Delta\alpha = \sqrt{\frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)]}. \end{cases} \quad (3)$$

式中: N为团簇的总原子数(团簇的尺寸); α_{xx} 、 α_{xy} 、 α_{xz} 、 α_{yy} 、 α_{yz} 和 α_{zz} 分别为张量对角元,具体计算结果见表2。从中发现, V₂Si₈⁻⁰和 V₂Si₁₂⁻⁰团簇在各自体系中拥有最大和最小的平均极化率,说明 V₂Si₈⁻⁰团簇的电子结构相对稳定性差,容易被外加场极化,非线性光学效应强。 V₂Si₁₂⁻⁰团簇的相对稳定性强,最不容易被外加场极化,非线性光学效应弱。对于各项异性极化率, V₂Si₁₇⁻⁰和 V₂Si₁₇⁻⁰团簇各向异性极化率最大,说明对外场的各向异性响应较强; V₂Si₉⁻⁰和 V₂Si₁₀⁻⁰团簇各向异性极化率最小,说明对外场的各向异性响应最弱。

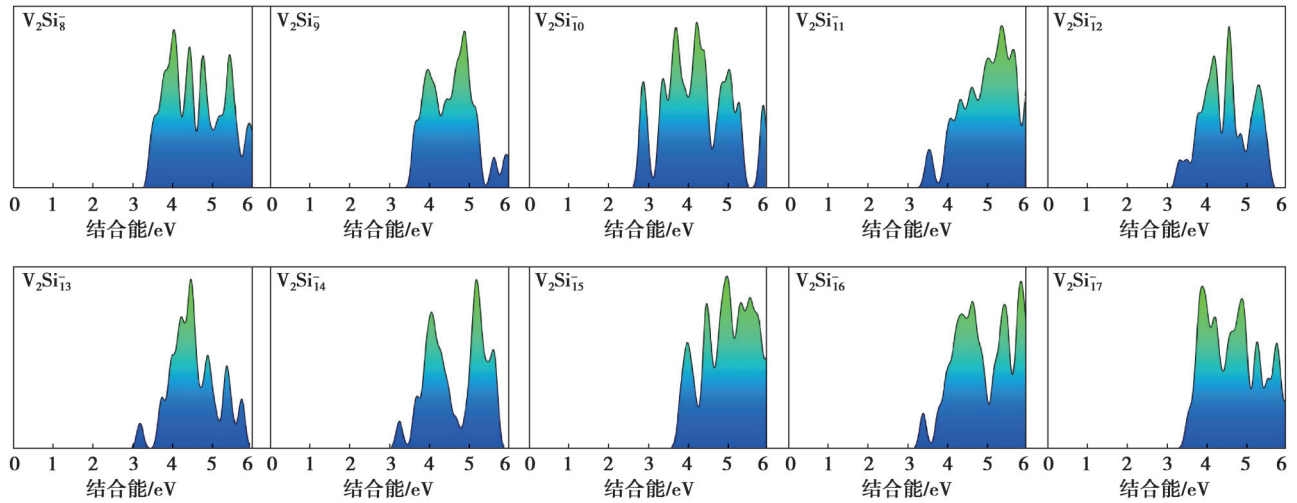
表 2 V₂Si_n⁻⁰ (n=8~17)团簇基态的平均极化率和各向异性极化率

Table 2 Mean dipole polarizability and polarizability anisotropy for the lowest energy structures of V₂Si_n⁻⁰ (n=8~17) clusters

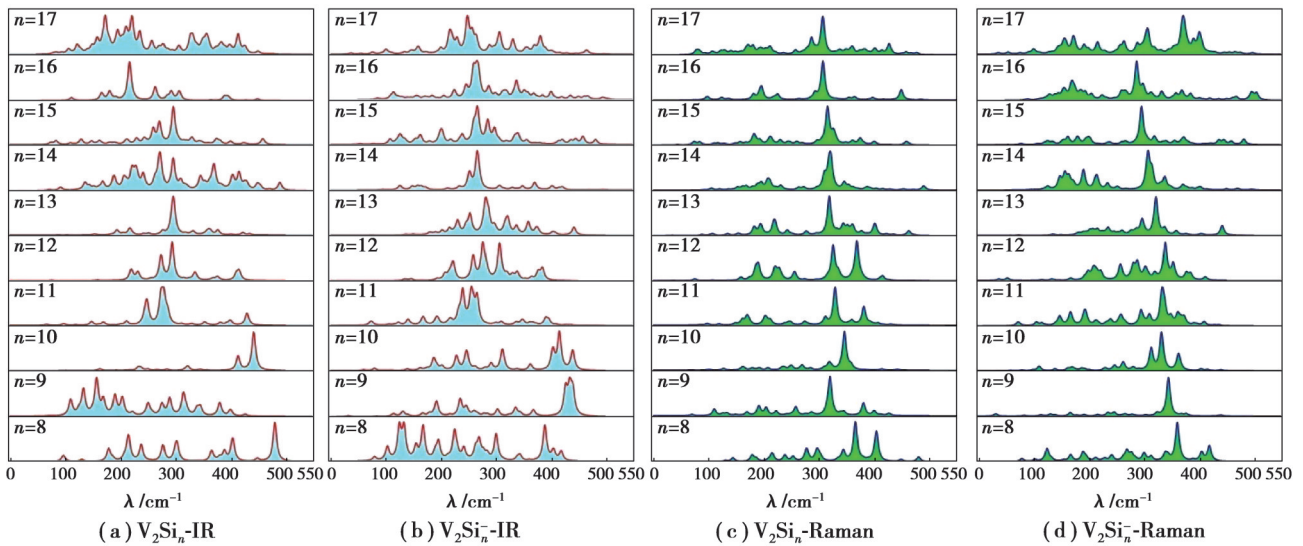
n	$\bar{\alpha}$		$\Delta\alpha$	
	V ₂ Si _n	V ₂ Si _n ⁻⁰	V ₂ Si _n	V ₂ Si _n ⁻⁰
8	38.42	46.02	78.59	126.69
9	38.30	42.36	64.86	31.34
10	34.81	39.64	44.57	48.21
11	35.49	40.04	53.94	71.82
12	33.03	36.19	72.11	83.09
13	33.59	36.21	59.31	83.62
14	33.19	36.85	96.75	12.34
15	33.17	36.61	114.39	125.86
16	33.15	37.01	114.36	117.99
17	33.25	36.38	174.58	196.57

2.5 光电子能谱、红外、拉曼光谱

利用 Multiwfn 软件拟合出了 V₂Si_n⁻⁰ (n=8~17)团簇的光电子能谱(图4)^[45]。

图4 拟合 V_2Si_n ($n=8\sim 17$) 团簇基态结构的光电子能谱Fig. 4 Simulated PES spectra for the lowest energy structures of V_2Si_n ($n=8\sim 17$) clusters

根据搜索得到的基态结构,计算拟合出了 $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$) 团簇的红外和拉曼光谱(图5)。

图5 拟合 $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$) 基态结构的红外(IR)和拉曼(Raman)光谱Fig. 5 Simulated IR and Raman spectra for the lowest energy structures of $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$) clusters

体系的红外和拉曼光谱拥有多个振动峰,其特征峰主要集中在低频区 $0\sim 550\text{ cm}^{-1}$,而且不同结构对应不同的振动频率和强度,其区别主要由结构特征的不同所造成。此外,通过理论模拟对各团簇光谱的振动模式进行了归属分析。中性体系的红外光谱中, V_2Si_8 团簇的红外谱在整个频段上都有峰值分散出现,其最强振动峰位于 480 cm^{-1} 处,归属于 $3B-4B-8B$ 和 $4B-5B-6B$ 原子的伸缩振动。对于 V_2Si_9 团簇,位于 159 cm^{-1} 处的最强振动峰归属于 $3B-5B-6B-7B-8B-9B-10B$ 原子和 2 个钒原子的摇摆振动。当 $n=10,11$ 时, 442 cm^{-1} 和 279 cm^{-1} 处的最强振动峰归属于 2 个钒原子沿 $V-V$ 键的伸缩振动。 V_2Si_{12} 、 V_2Si_{13} 和 V_2Si_{14} 团簇中,最强振动峰 (295 cm^{-1} 、 297 cm^{-1} 和 273 cm^{-1}) 归属于整个结构骨架以 $V-V$ 键为对称中心的左右摇摆振动。对于 V_2Si_{15} 团簇, 297 cm^{-1} 处的最强振动峰归属于所有硅原子在 2 个钒原子带动下摇摆振动。 V_2Si_{16} 和 V_2Si_{17} 团簇中,最强振动峰 (218 cm^{-1} 和 174 cm^{-1}) 归属于所有硅原子在 2 个钒原子带动下的左右摇摆振动。对于阴性团簇,由于基态结构的不同,其红外光谱中最强振动峰不同于中性团簇最强振动峰的振动模式。对比发现,除了 V_2Si_9 团簇最强振动峰 (435 cm^{-1}) 归属于伸缩振动模式外,其他尺寸团簇的最强振动峰 (134 、 416 、 257 、 277 、 283 、 267 、 267 、

273 cm^{-1})都归属于摇摆振动模式。对于拉曼光谱,和红外光谱近似,随着团簇尺寸的增大,最强特征峰逐渐向低频方向偏移。中性团簇拉曼光谱特征峰($420\sim 240\text{ cm}^{-1}$)归属于2个V和Si原子一起的呼吸振动模式。阴性团簇拉曼光谱最强特征峰对应的频率在 $280\sim 365\text{ cm}^{-1}$,其最强特征峰归属于所有原子的呼吸振动模式。综上所述, $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$)团簇的红外和拉曼活性在 $0\sim 550\text{ cm}^{-1}$ 具有峰值分布,因而在整个频段内都表现较好。而且,随着 $V_2Si_n^{-0}$ 团簇尺寸的增大,红外和拉曼谱的最强特征峰逐渐向低频方向移动。同时,中间尺寸的红外和拉曼谱的峰相对较少,小尺寸和大尺寸($n=8\sim 17$)团簇的红外和拉曼活性较好。此外,红外和拉曼的最强振动峰主要以摇摆振动模式为主,伸缩振动模式较少。通过对 $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$)团簇结构红外和拉曼光谱的分析比较,可以找出其特征吸收峰的振动归属,为此类团簇的实验合成和表征提供理论参考。

2.6 热力学性质

标准生成焓 ΔH 是衡量其热力学稳定性的一个重要参数,当标准生成焓为负值时,说明反应过程是放热反应,热力学上是稳定的。在标准大气压和温度下,计算了 $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$)团簇的标准生成焓 ΔH 。

$$\Delta H = E(V_2Si_n^{-0}) - nE(Si^{-0}) - 2E(V). \quad (4)$$

计算结果如表3所示。所有体系的 ΔH 均为负值,说明生成团簇都是放热反应,热力学上都是稳定的。而且, V_2Si_n 的稳定性强于 $V_2Si_n^-$,同时,随着团簇尺寸的增大,稳定性逐渐提高。

表3 $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$)团簇基态结构的标准生成焓 ΔH

Table 3 Enthalpy of formation for the lowest energy structures of $V_2Si_n^{-0}$ ($n=8\sim 17$) clusters

n	$\Delta H/\text{eV}$		n	$\Delta H/\text{eV}$	
	V_2Si_n	$V_2Si_n^-$		V_2Si_n	$V_2Si_n^-$
8	-29.91	-21.94	13	-48.94	-34.53
9	-33.35	-24.56	14	-52.26	-36.78
10	-37.56	-26.96	15	-55.32	-38.77
11	-41.18	-29.34	16	-58.95	-41.13
12	-45.59	-32.53	17	-62.15	-42.85

为了探究温度和压强对热力学参数定容热容 C_v (单位: $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$)和标准熵 S (单位: $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$)的影响,分别计算了不同温度下的热力学参数,具体计算结果见图6。首先,不同温度($100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800\text{ K}$)下,定容热容 C_v 随着温度 T 的升高而增大,二者之间存在近似二次函数关系。标准熵 S 随着温度 T 的升高而增大,二者之间存在近似线性关系。随着温度的升高,热力学参数均增大,主要是分子振动的贡献随温度升高而增加。同时, C_v 和 S 的增加幅度随温度增加而减小。

以 V_2Si_8 和 $V_2Si_8^-$ 为例, C_v 和 T 之间的函数关系如下:

$$\begin{cases} C_v = 126.18457 + 0.28401T - 2.10904 \times 10^{-4}T^2, & R^2 = 0.96793; \\ C_v = 135.82533 + 0.25858T - 1.92962 \times 10^{-4}T^2, & R^2 = 0.96522. \end{cases} \quad (5)$$

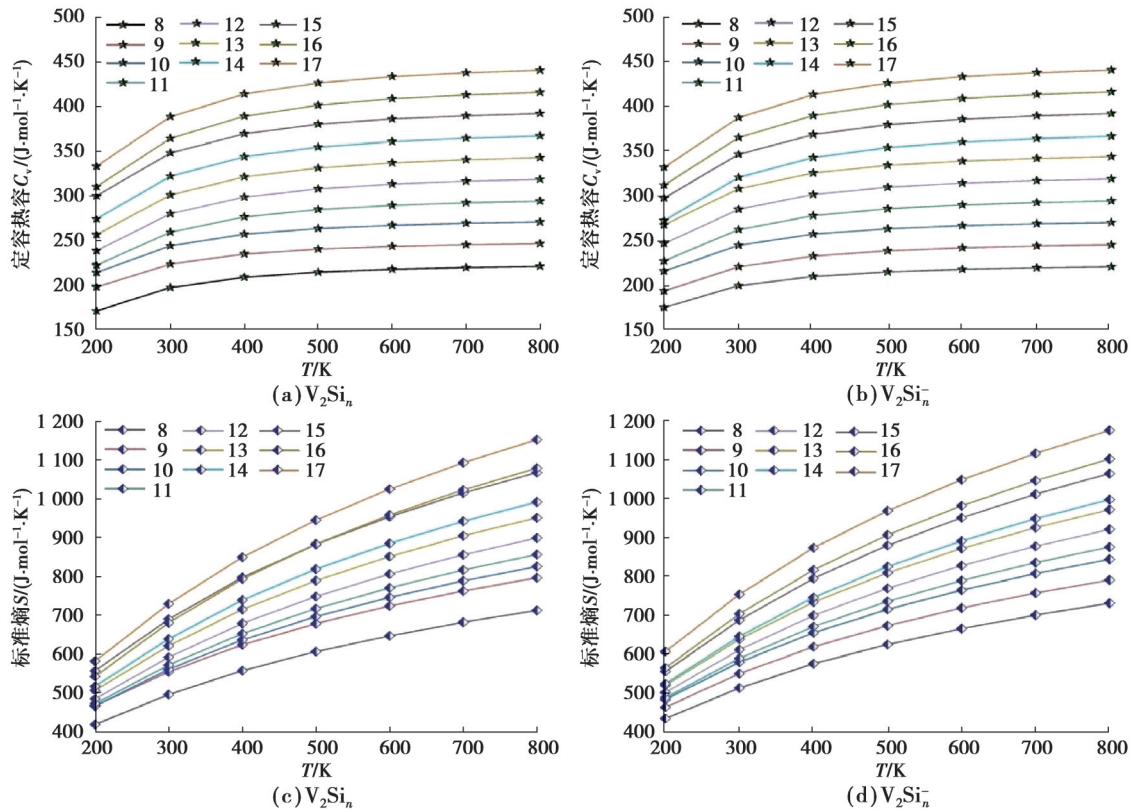
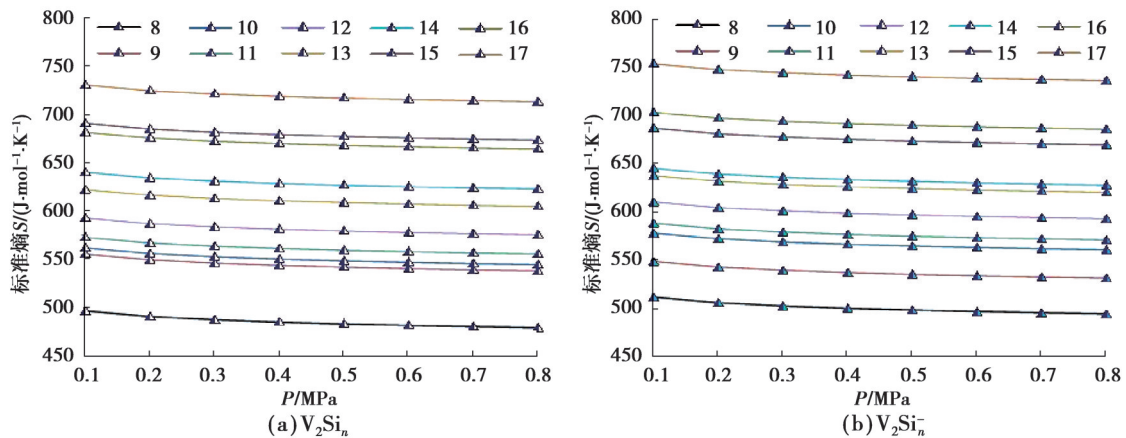
式中, R^2 表示测定系数。

S 和 T 之间的函数关系如下:

$$\begin{cases} S = 349.36893 + 0.47988T, & R^2 = 0.97273; \\ S = 363.27924 + 0.48487T, & R^2 = 0.97156. \end{cases} \quad (6)$$

计算了不同大气压($0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8\text{ MPa}$)下,压强 P 和标准熵 S 之间的关系。从图7可以发现,随着 P 增大, S 逐渐减小,二者之间存在近似线性关系。以 V_2Si_8 和 $V_2Si_8^-$ 为例,压强 P 和标准熵 S 之间的函数关系如下。

$$\begin{cases} S = 495.62633 - 2.2888P, & R^2 = 0.91889; \\ S = 511.3377 - 2.2882P, & R^2 = 0.91894. \end{cases} \quad (7)$$

图6 $V_2Si_n^0$ ($n=8\sim 17$) 团簇基态的热力学参数 (C_v 和 S) 随温度 T 变化曲线Fig. 6 Temperature dependence of C_v and S for the lowest energy structures of $V_2Si_n^0$ ($n=8\sim 17$) clusters图7 $V_2Si_n^0$ ($n=8\sim 17$) 团簇基态的标准熵 S 随压强 P 变化曲线Fig. 7 Pressure dependence of S for the lowest energy structures of $V_2Si_n^0$ clusters

3 结论

运用卡里普索结构预测程序和密度泛函理论,在B3LYP/6-311+G(d)水平下,系统研究了 $V_2Si_n^0$ ($n=8\sim 17$)团簇的几何结构、稳定性和电子、光谱和热力学特性。结构搜索发现,掺杂体系呈现笼式结构,对于小尺寸体系,一个V原子位于表面,另一个V原子位于笼的内部;随着体系的增大,2个V原子逐渐被硅笼包裹。 V_2Si_n ($n\geq 11$)团簇的稳定性大于对应纯硅团簇的稳定性; $V_2Si_n^-$ ($n\geq 12$)团簇的稳定性大于对应纯硅团簇的稳定性。分析平均键能、二阶差分能和HOMO-LUMO能隙发现, $V_2Si_{12}^0$ 团簇在各自体系中具有相对高的稳定性。磁性分析发现,由于 α 和 β 的电子数目相同,闭壳层 V_2Si_n ($n=8\sim 17$)体系的总自旋磁矩均为零。对于开壳层 $V_2Si_n^-$ ($n=8\sim 17$)体系,由于电子占据不同的 α 和 β 轨道,使得每个体系分别具有 $1\ \mu_B$ 的总磁矩。极化率分析发

现,易被外加场极化的 $V_2Si_8^{-0}$ 拥有最大的平均极化率,具有强的非线性光学效应;非线性光学效应弱的 $V_2Si_{17}^{-0}$ 团簇具有最小的平均极化率。热力学性质分析表明,研究体系在热力学上都是稳定的。随着温度的升高,定容热容和标准熵逐渐增大;随着压强的增大,标准熵逐渐减小。温度和定容热容之间存在近似二次函数关系,温度与压强和定容热容之间存在近似线性关系。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Khanna V, Singh R, Claes P, et al. Evolution of vibrational spectra in the manganese-silicon clusters Mn_2Si_n , $n = 10, 12$, and 13, and cationic $[Mn_2Si_{13}]^+$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2022, 126(10): 1617-1626.
- [3] 石胜云, 温良英, 曹娇, 等. CO 和 Cl_2 在 $TiO_2(110)$ 表面的吸附行为[J]. *重庆大学学报*, 2019, 42(8): 50-58.
Shi S Y, Wen L Y, Cao J, et al. Adsorption of both CO and Cl_2 on $TiO_2(110)$ surface[J]. *Journal of Chongqing University*, 2019, 42(8): 50-58.(in Chinese)
- [4] Zhu B C, Zhang S, Zeng L. The effect of silicon doping on the geometrical structures, stability, and electronic and spectral properties of magnesium clusters: DFT study of $SiMg_n$ ($n = 1-12$) clusters[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2020, 120(10): e26143.
- [5] 柳杨璐, 刘婷婷, 潘复生. 基于第一性原理的镁合金合金相及固溶体研究进展[J]. *重庆大学学报*, 2018, 41(10): 30-44.
Liu Y L, Liu T T, Pan F S. Research progress on intermetallic compounds and solid solutions of Mg alloys based on first-principles calculation[J]. *Journal of Chongqing University*, 2018, 41(10): 30-44.(in Chinese)
- [6] Scherer J J, Paul J B, Collier C P. Cavity ringdown laser absorption spectroscopy and time-of-flight mass spectroscopy of jet-cooled copper silicides[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1995, 102: 5190.
- [7] Hiura H, Miyazaki T, Kanayama T. Formation of metal-encapsulating Si cage clusters[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 86(9): 1733-1736.
- [8] Xiao C Y, Hagelberg F, Lester W A. Geometric, energetic, and bonding properties of neutral and charged copper-doped silicon clusters[J]. *Physical Review B*, 2002, 66(7): 075425.
- [9] Guo L J, Zhao G F, Gu Y Z, et al. Density functional investigation of metal-silicon cage clusters MSi_n ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; n=8-16$) [J]. *Physical Review B*, 2008, 77: 195417.
- [10] Kawamura H, Kumar V, Kawazoe Y. Growth, magic behavior, and electronic and vibrational properties of Cr-doped Si clusters [J]. *Physical Review B*, 2004, 70(24): 245433.
- [11] Kawamura H, Kumar V, Kawazoe Y. Growth behavior of metal-doped silicon clusters Si_nM ($M=Ti, Zr, Hf; n=8-16$) [J]. *Physical Review B*, 2005, 71: 075423.
- [12] Torres M B, Fernandez E M, Balbas C. Theoretical study of isoelectronic Si_nM cluster ($M=Sc^-, Ti, V^+; n=14-18$) [J]. *Physical Review B*, 2007, 75: 205425
- [13] Li Y J, Lyon J T, Woodham A P, et al. The geometric structure of silver-doped silicon clusters[J]. *ChemPhysChem*, 2014, 15(2): 328-336.
- [14] Claes P, Ngan V T, Haertelt M, et al. The structures of neutral transition metal doped silicon clusters, Si_nX ($n=6-9; X=V, Mn$) [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013, 138: 194301.
- [15] Guo L J, Liu X, Zhao G F. Computational investigation of $TiSi_n$ ($n=2-15$) clusters by the density-functional theory[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 126: 234704.
- [16] Wang J G, Zhao J J, Ma L, et al. Structure and magnetic properties of cobalt doped Si_n ($n=2-14$) clusters[J]. *Physics Letters A*, 2007, 367(4/5): 335-344.
- [17] Wang J, Liu Y, Li Y C. $Au@Si_n$: growth behavior, stability and electronic structure[J]. *Physics Letters A*, 2010, 374(27): 2736-2742.
- [18] Xu H G, Wu M M, Zhang Z G, et al. Photoelectron spectroscopy and density functional calculations of $CuSi_n$ ($n=4-18$) clusters [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 136: 104308.
- [19] Kong X Y, Xu H G, Zheng W J. Structures and magnetic properties of $CrSi_n$ ($n=3-12$) clusters: photoelectron spectroscopy and density functional calculations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(6): 064307.
- [20] Han J G, Zhao R N, Duan Y H. Geometries, stabilities, and growth patterns of the bimetal Mo_2 -doped Si_n ($n=9-16$) clusters: a density functional investigation[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(11): 2148-2155.

- [21] Ji X X, Li J, Wang C, et al. Geometries, stabilities and electronic properties of small sized Pd₂-doped Si_n (n=1-11) clusters[J]. *Molecular Physics*, 2015, 113(22): 3567-3577.
- [22] Zhang S, Zhang Y, Yang X Q, et al. Systematic theoretical investigation of structures, stabilities, and electronic properties of rhodium-doped silicon clusters: Rh₂Si_n^q (n=1-10; q=0, ±1) [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(18): 6180-6196.
- [23] Ji W X, Luo C L. Structures, magnetic properties, and electronic counting rule of metals-encapsulated cage-like M₂Si₁₈ (M=Ti-Zn) clusters[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2012, 112(12): 2525-2531.
- [24] Ji W X, Luo C L. Density-functional investigation of hexagonal prism transition-metal-encapsulated cage M₂Si₁₈ (M=Sc-Zn) clusters[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18(2): 025011.
- [25] Robles R, Khanna S N, Castleman A W Jr. Stability and magnetic properties of T₂Si_n (T=Cr, Mn, 1≤n≤8) clusters[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(23): 235441.
- [26] Robles R, Khanna S N. Stable T₂Si_n (T=Fe, Co, Ni, 1≤n≤8) cluster motifs[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 130(16): 164313.
- [27] Xu H G, Zhang Z G, Feng Y, et al. Vanadium-doped small silicon clusters: photoelectron spectroscopy and density-functional calculations[J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 487(4/5/6): 204-208.
- [28] Xu H G, Kong X Y, Deng X J, et al. Smallest fullerene-like silicon cage stabilized by a V₂ unit[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 140(2): 024308.
- [29] Lu J, Lu Q H, Li X J. Study on the growth patterns and simulated photoelectron spectroscopy of double vanadium atoms doped silicon clusters V₂Si_n (n≤12) and their anions[J]. *Molecular Physics*, 2021, 119(7): e1864042.
- [30] Li C G, Chen W G, Cui Y Q, et al. Structures, stabilities and electronic properties of the bimetal V₂-doped Si_n (n=1-10) clusters: a density functional investigation[J]. *The European Physical Journal D*, 2020, 74(6): 111.
- [31] Frisch G M J, Trucks W, Schlegel H, et al. Gaussian 09, revision A. 1; Gaussian[M]. New York: Gaussian Incorporated, 2009.
- [32] Wang Y C, Lv J, Zhu L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization[J]. *Physical Review B*, 2010, 82(9): 094116.
- [33] Wang Y C, Lv J, Zhu L, et al. CALYPSO: a method for crystal structure prediction[J]. *Computer Physics Communications*, 2012, 183(10): 2063-2070.
- [34] Wang Y C, Miao M S, Lv J, et al. An effective structure prediction method for layered materials based on 2D particle swarm optimization algorithm[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(22): 224108.
- [35] Li C G, Cui Y Q, Tian H, et al. Quantum chemistry study on the structures and electronic properties of bimetallic Ca₂-doped magnesium Ca₂Mg_n (n=1-15) clusters[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(10): 1654.
- [36] 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.
- [37] Li C G, Cui Y Q, Li J X, et al. Probing the structural, electronic and spectral properties of a NbB₂₀⁻ cluster[J]. *Molecular Physics*, 2021, 119(10): 1910744.
- [38] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III: the role of exact exchange[J]. *Journal of chemical physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [39] 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.
- [40] Neese F. The ORCA program system[J]. *WIREs Computational Molecular Science*, 2012, 2(1): 73-78.
- [41] Spain E M, Behm J M, Morse M D. The 846 nm A'³Σ_u⁻←X³Σ_g⁻ band system of jet-cooled V₂[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1992, 96(4): 2511-2516.
- [42] Winstead C B, Paukstis S J, Gole J L. Spectroscopy of the H³Σ_u⁻ electronic state of Si₂ using a combined laser vaporization-REMPI and oven-based LIF study[J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1995, 173(2): 311-332.
- [43] Huber K P, Herzberg G. Constants of diatomic molecules[M]// *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Boston, MA: Springer, 1979: 8-689.
- [44] James A M, Kowalczyk P, Langlois E, et al. Resonant two photon ionization spectroscopy of the molecules V₂, VNb, and Nb₂ [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1994, 101(6): 4485-4495.
- [45] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.