

Si_nH/Si_nH⁻ (n=3~8)的结构和电子亲合能的研究

杨桔材^{1,2} 徐文国^{*1} 肖文胜¹

(¹北京理工大学理学院, 北京 100081)

(²内蒙古工业大学化学工程学院, 呼和浩特 010062)

摘要: 选用四种不同的密度泛函理论方法(B3LYP, B3P86, BLYP, BP86), 在全电子的双 ζ 加极化加弥散函数基组(DZP++)下, 对 Si_nH/Si_nH⁻ (n=3~8)体系进行研究, 获得它们的基态结构和电子亲合能。预测 Si₃H/Si₃H⁻, Si₄H/Si₄H⁻, Si₅H/Si₅H⁻, Si₆H/Si₆H⁻, Si₇H/Si₇H⁻ 和 Si₈H/Si₈H⁻ 的基态结构分别为 C_{2v}(²B₂)/C_{2v}(¹A₁) 氢桥结构, C_s(²A')/C_s(¹A'), C_{2v}(²B₂)/C_{2v}(¹A₁), C_{2v}(²B₂ 或 ²B₁)/C_{4v}(¹A₁), C_{5v}(²A₁)/C_{5v}(¹A₁) 和 C_s(²A'')/C_{3v}(¹A₁)。在电子亲合能方面, B3LYP 方法预测的电子亲合能是最可靠的, 预测 Si₃H, Si₄H, Si₅H, Si₆H, Si₇H 和 Si₈H 的电子亲合能分别为 2.56, 2.59, 2.84, 2.86, 3.19 和 3.14 eV。

关键词: 硅氢化物; 分子结构; 电子亲合能; 密度泛函理论

中图分类号: O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0805-05

Structures and Electron Affinities of the Silicon Hydrides Si_nH/Si_nH⁻ (n=3~8)

YANG Ju-Cai^{1,2} XU Wen-Guo^{*1} XIAO Wen-Sheng¹

(¹School of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(²School of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010062)

Abstract: Four different density functional theory (DFT) methods (B3LYP, B3P86, BLYP, and BP86) have been employed to predict the molecular structures and adiabatic electron affinities of the Si_nH/Si_nH⁻ (n=3~8) species. The basis set used in this study is of double- ζ plus polarization quality with additional s- and p-type diffuse functions, labeled as DZP++. The ground states of Si₃H/Si₃H⁻, Si₄H/Si₄H⁻, Si₅H/Si₅H⁻, Si₆H/Si₆H⁻, Si₇H/Si₇H⁻, and Si₈H/Si₈H⁻ are C_{2v}(²B₂)/C_{2v}(¹A₁) H-bridged structures, C_s(²A')/C_s(¹A'), C_{2v}(²B₂)/C_{2v}(¹A₁), C_{2v}(²B₂ or ²B₁)/C_{4v}(¹A₁), C_{5v}(²A₁)/C_{5v}(¹A₁), and C_s(²A'')/C_{3v}(¹A₁), respectively. Compared with the experimental values, the B3LYP in all of these schemes is the best in respect of predicting electron affinities. The electron affinities corrected by zero-point vibrational energies for Si₃H, Si₄H, Si₅H, Si₆H, Si₇H, and Si₈H are 2.56, 2.59, 2.84, 2.86, 3.19, and 3.14 eV, respectively.

Key words: silicon monohydrides; molecular structures; electron affinities; density functional theory

硅氢化物在微电子工业中有十分重要的作用, 例如, 人们利用化学气相沉积方法以硅烷做原料制造无定型硅、多孔硅。而氢在无定型硅、多孔硅、甚至在单晶硅的杂质中扮演重要的角色^[1~8]。如果想完全理解这些反应机理就要了解中性和负性硅氢化物结构以及其它热力学性质, 尤其对单个氢原子和多个硅原子形成的化合物的研究有重要的意义^[9]。对

于硅氢化物体系人们进行了一些实验和理论研究。Xu 等人^[9]用光电子能谱给合量子化学计算测定了 Si_nH⁻ (n=2~4) 的电子亲合能; Kalcher 和 Sax^[10,11]用完全活化空间自洽场(CASSCF)方法对 Si₂H 及其阴离子和 CCSD(T)方法对 Si₃H 以及阴离子进行了构型优化, 讨论了它们的稳定性。Chaeho Pak 等人^[12]用不同的密度泛函理论方法预测了 SiH 和 Si₂H 的电子亲

收稿日期: 2004-11-02。收修改稿日期: 2005-03-10。

*通讯联系人。E-mail: xuwg60@bit.edu.cn

第一作者: 杨桔材, 男, 39 岁, 副教授, 博士生; 研究方向: 理论化学。

合能。Prasad 等人^[4-8]用非正交紧密键合分子动力学 (NTBMD), Car-Parrinello 分子动力学 (CPMD) 和遗传算法 (GAs) 研究了 Si_nH 的基态结构。但人们对 Si_nH ($n \geq 3$) 物质的电子亲合能研究还比较少。电子亲合能是原子与分子的基本性质之一。与电离能相比, 由于理论与计算上的困难, 电子亲合能的理论研究是相当有限的。密度泛函理论方法计算电子亲合能时用时少, 预测准确^[13-15]。

本文采用量子化学密度泛函理论方法, 对硅氢化物 $\text{Si}_n\text{H}/\text{Si}_n\text{H}^-$ ($n=3\sim 8$) 体系的结构及电子亲合能进行了较系统的计算研究, 内容包括: (1) 对该体系的中性分子和负离子进行几何构型优化, 通过谐振频率计算验证所得结构确为无虚频率的极小点。(2) 在优化构型下计算零点能修正的电子亲合能; (3) 不同方法值与文献值进行比较, 确定那种理论方法最好。

1 计算方法

计算选用四种不同的密度泛函理论 (DFT) 方法: B3LYP, B3P86, BLYP 和 BP86。使用的基组是全电子的双 ζ 加极化基组 (DZP)^[16,17]。同时, 由于弥散函数在计算负离子体系中的重要作用, 这里的 DZP 基组加上了弥散函数, 整个基组被记作 DZP++^[18]。计算使用的是 Gaussian98 程序包^[19]。在计算中, 对于闭壳层体系, 采用自旋限制的 DFT 方法, 而对于开壳层体系, 采用自旋非限制的 DFT 方法。在计算中提高了构型优化时的收敛判据 (OPT=TIGHT), 在计算积分时, 采用 Gaussian98 程序包中积分格子的缺省值 (75, 302)。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Si}_3\text{H}/\text{Si}_3\text{H}^-$

Si_3H 中性分子和 Si_3H^- 负离子的基态结构几何构型及几何参数分别在图 1 I 和 II 中给出。它们结构都是氢桥结构, 具有 C_{2v} 对称性。中性的电子态是 $^2\text{B}_2$, 负性的是 $^1\text{A}_1$ 。这一结果与 Kalcher 和 Sax^[10] 用 CCSD (T) 方法预测的结果以及光电子能谱实验结果^[9]是一致的。预测的 Si_3H 中性分子在几何构型上和 NTBMD, CPMD 和 GAs 方法预测的结果也是一致的^[5-8]。预测 Si_3H 中性分子的键长: $\text{Si}_1\text{-Si}_2$ 键长为 0.239 3~0.245 1 nm, 两个等长的 $\text{Si}_1\text{-Si}_3$ 键和 $\text{Si}_2\text{-Si}_3$ 键长为 0.229 4~0.233 8 nm, Si-H 键长为 0.165 5~0.167 6 nm。这一结果类似于 QCISD 方法所预测的结果^[9]: 0.240 3, 0.230 5 和 0.166 7 nm, 但比 CCSD(T)

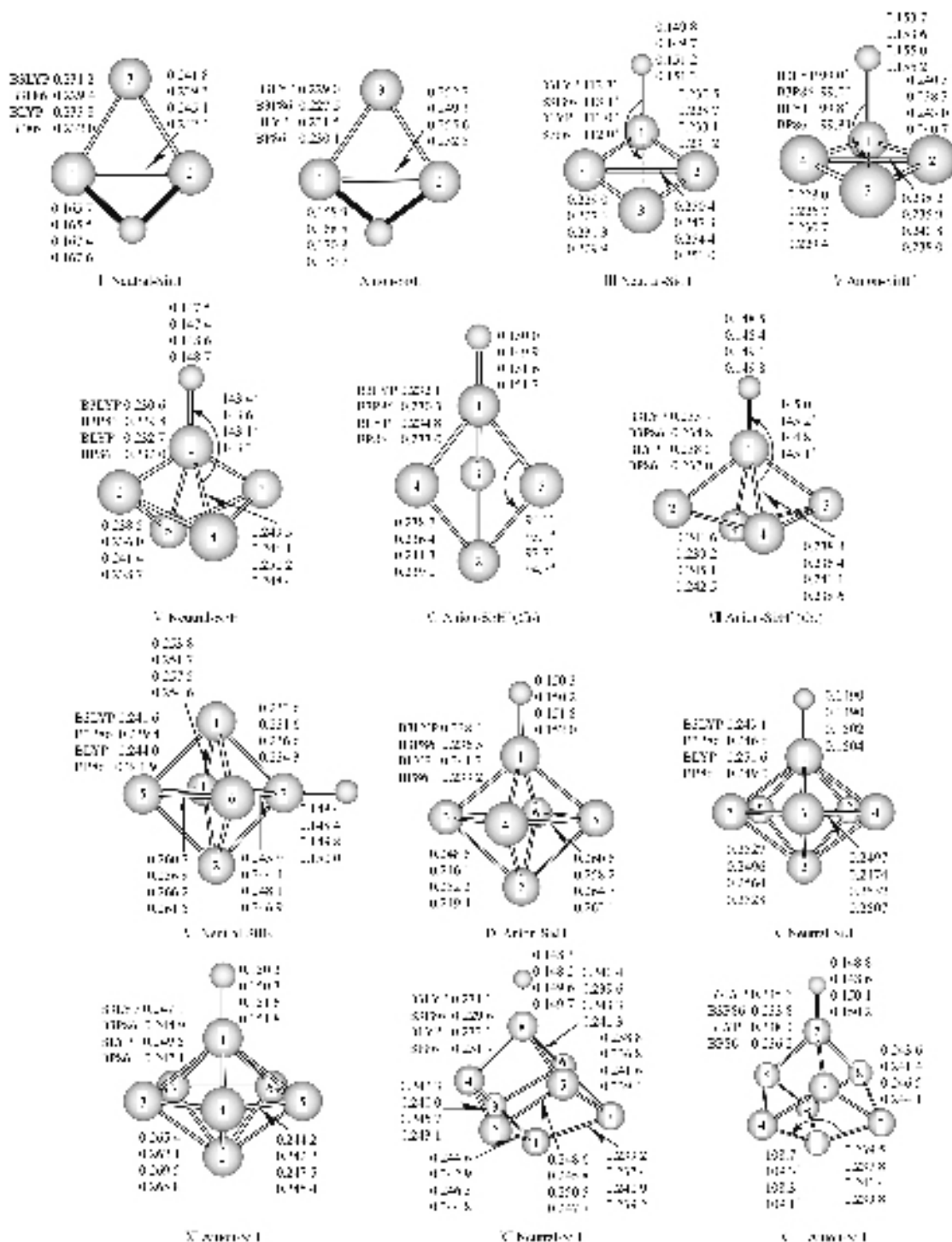
方法所预测的结果^[10]: 0.236 5, 0.228 7 和 1.624 nm 要长。预测负离子 Si_3H^- 的键长: $\text{Si}_1\text{-Si}_2$ 键长为 0.249 3~0.255 6 nm, 两个等长的 $\text{Si}_1\text{-Si}_3$ 键和 $\text{Si}_2\text{-Si}_3$ 键长为 0.227 5~0.231 5 nm, Si-H 键长为 0.168 5~0.170 8 nm。同样这一结果也类似于 QCISD 方法所预测的结果^[9]: 0.249 8, 0.228 4 和 0.169 9 nm, 但比 CCSD (T) 方法所预测的结果^[10]: 0.246 9, 0.225 2 和 1.656 nm 要长。在中性 Si_3H 分子中, 单电子占据硅原子 1 和 2 之间的 $^2\text{b}_2$ 轨道; 当额外的电子进入 $^2\text{b}_2$ 轨道形成负离子时, 这个额外的电子主要占据反键轨道, 从而 $\text{Si}_1\text{-Si}_2$ 键被拉长。

2.2 $\text{Si}_4\text{H}/\text{Si}_4\text{H}^-$

Si_4H 和 Si_4H^- 的基态结构具有 C_s 对称结构, 电子态分别是 $^2\text{A}'$ 和 $^1\text{A}'$, 它们的几何构型及几何参数分别在图 1 III 和 IV 中给出。这一结果和 Neumark 等人^[9] 用 MP2/6-31G* 方法预测的结果及光电子能谱实验结果是一致的。预测的 Si_4H 中性分子在几何构型上和 NTBMD, CPMD 以及 GAs 方法预测的结果也是一致的。预测 Si_4H 中性分子的键长: 和氢原子相邻的两个相等的 $\text{Si}_1\text{-Si}_2$ 和 $\text{Si}_1\text{-Si}_4$ 键长为 0.228 7~0.233 1 nm, 远离氢原子的两个等长的 $\text{Si}_2\text{-Si}_3$ 和 $\text{Si}_3\text{-Si}_4$ 键长为 0.227 6~0.231 3 nm, $\text{Si}_2\text{-Si}_4$ 的键长为 0.247 3~0.254 4 nm, Si-H 键长为 0.149 7~0.151 3 nm。这一结果类似于 MP2/6-31G* 方法所预测的结果^[9]: 0.231 3, 0.226 3, 0.249 2 和 0.150 0 nm。预测负离子 Si_4H^- 的键长: 和氢原子相邻的两个相等的 $\text{Si}_1\text{-Si}_2$ 和 $\text{Si}_1\text{-Si}_4$ 键长为 0.238 3~0.243 0 nm, 远离氢原子的两个等长的 $\text{Si}_2\text{-Si}_3$ 和 $\text{Si}_3\text{-Si}_4$ 键长为 0.226 7~0.230 7 nm, $\text{Si}_2\text{-Si}_4$ 的键长为 0.235 9~0.240 8 nm, Si-H 键长为 0.153 6~0.155 0 nm。同样这一结果也类似于 MP2/6-31G* 方法所预测的结果^[9]: 0.239 1, 0.227 4, 0.236 6 和 0.153 5 nm。从中性到负离子增加了一个电子进入 a' 轨道, 形成一个 π 键, 这个 π 键也是一个反键轨道, 使其对氢原子的排斥力增大, 导致 Si-H 键长增加了大约 0.004 nm, 同时 Si-H 键进一步翘起从 $111.0^\circ\sim 113.1^\circ$ 到 $99.0^\circ\sim 99.8^\circ$ 。

2.3 $\text{Si}_5\text{H}/\text{Si}_5\text{H}^-$

Si_5H 的基态结构具有 C_{2v} 对称性和 $^2\text{B}_2$ 电子态。它的几何构型及几何参数在图 1 V 中给出。该结构不同于用 NTBMD, CPMD 和 GAs 方法所获得的 Si_5H 基态结构^[4-8]。他们的结果类似于在图 1 V 中把和硅原子 1 相连的氢原子放在硅原子 4 和 5 之间而形成的氢桥结构。计算结果表明他们的氢桥结构比

图 1 优化的 $\text{Si}_n\text{H} (n=3\sim 8)$ 中性分子及其负离子的几何构型和几何参数Fig.1 Geometries of ground states of neutral $\text{Si}_n\text{H} (n=3\sim 8)$ and their anion

Only silicon atoms are numbered. Bond lengths are in nanometer and bond angles are in degree.

我们获得的 $^2\text{B}_2$ 电子态的结构能量高, 在 BLYP 和 BP86 纯密度泛函理论水平上高 0.36 eV, 在 B3LYP 和 B3P86 杂合密度泛函理论水平上高 0.45 eV。也就是他们的结构是一个局域最小点 (频率验证没有

虚频存在)。 Si_5H^- 负离子有 C_{3v} 对称和 C_{2v} 对称两个结构, 电子态都是 $^1\text{A}_1$, 它们的几何构型和几何参数分别在图 1 VI 和 VII 中给出。这两个结构在能量上相差不大。在 B3LYP、BLYP 和 BP86 水平上 C_{3v} 比 C_{2v} 结

构分别低 0.02, 0.09, 0.02 eV, 而在 B3P86 水平上 C_{3v} 比 C_{2v} 结构高大约 0.05 eV。在这种情况下, 我们不能确定哪个结构是基态结构, 哪个结构是局域最小(这两个结构都没有虚频存在)。精确的预测需要更先进的量子化学计算。为此我们用 MP2/6-311G(d, p) 方法进行了计算, 结果表明 C_{2v} 对称性比 C_{3v} 对称性结构稳定, 在能量上 C_{2v} 对称性比 C_{3v} 对称性结构大约低 0.03 eV。

2.4 Si_6H/Si_6H^-

Si_6H 基态结构具有 C_{2v} 对称性和 2B_2 (或 2B_1 电子态, 二者能量几乎完全相等(在本文的四种 DFT 方法中)电子态, 阴离子 Si_6H^- 基态结构是 C_{4v} 对称性和 1A_1 电子态, 它们的几何构型和结构参数分别在图 1 VIII 和 IX 中给出。在中性 Si_6H 分子中, 单电子占据硅原子 1, 2 之间的 b_2 轨道, 得到一个电子后 b_2 轨道和硅原子 4, 6 之间的 b_1 轨道形成了完全简并轨道, 也就是说对应阴离子 Si_6H^- 中的 e 轨道, 从而对称性从中性的 C_{2v} 变成了负性的 C_{4v} 。我们获得的中性 Si_6H 基态结构不同于用 NTBMD, CPMD 和 GAs 方法获得的 Si_6H 基态结构, 在 NTBMD 和 GAs 水平上 Si_6H 基态结构被预测为 H-桥结构^[4,7,8], 在 CPMD 水平上 Si_6H 基态结构被预测为在“face-capped” Si_6 的结构^[21]上键合一个 H 原子, 形成 C_s 对称性的结构^[5,6], 这些结构在密度泛函理论水平上能量不是最低的。

2.5 Si_7H/Si_7H^-

中性 Si_7H 和阴离子 Si_7H^- 的基态结构都具有 C_{5v} 对称性, 它们的电子态分别为 2A_1 和 1A_1 。它的几何构型以及结构参数分别在图 1 X 和 XI 中给出。其中中性分子的结构与用 CPMD 方法获得的基态结构^[5]是一致的, 但和 NTBMD 以及 GAs 方法获得的 Si_7H 基态结构^[4,7]不一致。在中性 Si_7H 中, 单电子占据轴向(即氢、硅原子 1 和 2 之间)的 a_1 轨道; 当额外的电子进入 a_1 轨道形成负离子时, 这个额外的电子主要占据反键轨道, 从而 Si_1-Si_2 和 Si_1-H 的键被拉长, 但是由于硅原子间形成的是闭合结构, 在轴向被拉长的同时径向硅原子之间的距离被缩短。例如在 B3LYP 水平, Si_1-Si_2 的键长从中性的 0.267 nm 变成了负性的 0.299 nm, 水平硅原子的键长从 0.250 nm 缩短为 0.244 nm。对整个体系的结构来说, 负离子的结构比中性分子更紧凑。

2.6 Si_8H/Si_8H^-

Si_8H 的基态结构具有 C_s 对称性, 电子态是 ${}^2A''$; Si_8H^- 的基态结构具有 C_{3v} 对称性, 电子态是 1A_1 , 它们

的几何构型和结构参数分别在图 1 XII 和 XIII 中给出。在中性 Si_8H 分子中, 单电子占据 a'' 轨道, 得到一个电子后 a'' 轨道和 a' 轨道形成了完全简并轨道, 也就是说对应阴离子 Si_8H^- 中的 e 轨道, 从而对称性从中性的 C_s 变成了负性的 C_{3v} 。我们获得的中性 Si_8H 基态结构不同于用 NTBMD, CPMD 和 GAs 方法所获得的 Si_8H 基态结构^[4,5,7], 在这些方法中所获得的结构在能量上不是最低的, 例如在 B3LYP, B3P86, BLYP 和 BP86 水平上, CPMD 方法预测的结构(参阅参考文献^[5], 本文未画出)在能量上比本文获得的结构分别高 0.22, 0.09, 0.19 和 0.04 eV。而用 NTBMD 和 GAs 方法获得的结构在能量上比本文获得的结构更高。

2.7 电子亲合能

表 1 中列出了 Si_nH ($n=1\sim 8$) 的经零点振动能修正的绝热的电子亲合能。其中 Si_5H 的电子亲合能是 $C_{2v}({}^2B_2) \leftarrow C_{2v}({}^1A_1)$ 。和有限的实验值比较, B3LYP, B3P86, BLYP 和 BP86 的平均误差分别为 0.04, 0.58, 0.18 和 0.11 eV, 最大误差分别为 0.09, 0.63, 0.29 和 0.21 eV。也就是说 B3LYP 方法是最好的, BP86 次之, 而 B3P86 最差。值得提到的是 B3LYP 对该体系电子亲合能的预测最大误差在 0.10 eV 范围之内。

表 1 Si_nH ($n=1\sim 8$) 的绝热电子亲合能

Table 1 Adiabatic electron affinities of the neutral Si_nH ($n=1\sim 8$) clusters in eV

Species	Adiabatic electron affinities				
	B3LYP	B3P86	BLYP	BP86	Experimental
$SiH^{[10]}$	1.30	1.90	1.17	1.49	$1.277\pm 0.009^{[18]}$
$Si_2H^{[10]}$	2.31	2.87	2.13	2.38	$2.31\pm 0.01^{[6]}$
Si_3H	2.56	3.16	2.37	2.67	$2.53\pm 0.01^{[6]}$
Si_4H	2.59	3.18	2.39	2.68	$2.68\pm 0.01^{[6]}$
Si_5H	2.84	3.47	2.59	2.92	
Si_6H	2.86	3.46	2.63	2.93	
Si_7H	3.19	3.74	2.99	3.24	
Si_8H	3.14	3.78	2.89	3.22	

3 结 论

选用四种不同的密度泛函理论方法(B3LYP, B3P86, BLYP, BP86), 在全电子的双 ζ 加极化加弥散函数基组(DZP++)下, 对 Si_nH/Si_nH^- ($n=3\sim 8$) 体系进行了较系统的研究, 获得了它们的基态结构和电子亲合能。预测 Si_3H/Si_3H^- , Si_4H/Si_4H^- , Si_5H/Si_5H^- , Si_6H/Si_6H^- , Si_7H/Si_7H^- 和 Si_8H/Si_8H^- 的基态结构分别

为 $C_{2v}({}^2\text{B}_2)/C_{2v}({}^1\text{A}_1)$ 氢桥结构, $C_s({}^2\text{A}')/C_s({}^1\text{A}')$, $C_{2v}({}^2\text{B}_2)/C_{2v}({}^1\text{A}_1)$, $C_{2v}({}^2\text{B}_2 \text{ 或 } {}^2\text{B}_1)/C_{4v}({}^1\text{A}_1)$, $C_{5v}({}^2\text{A}_1)/C_{5v}({}^1\text{A}_1)$ 和 $C_s({}^2\text{A}'')/C_{3v}({}^1\text{A}_1)$ 。其中中性 Si_5H , Si_6H 和 Si_8H 的基态结构不同于以前报导的用 NTBMD, CPMD 和 GAs 方法所获得的结果^[4~8]。阴离子从 Si_5H^- 到 Si_8H^- , 目前所知未见报道。在结构参数方面, 纯密度泛函理论方法(BLYP 和 BP86)预测的键长通常大于杂化密度泛函理论方法预测的键长。在电子亲合能方面, B3LYP 方法预测的电子亲合能是最可靠的, 预测 Si_3H , Si_4H , Si_5H , Si_6H , Si_7H 和 Si_8H 的电子亲合能分别为 2.56, 2.59, 2.84, 2.86, 3.19 和 3.14 eV。

参考文献:

- [1] Zhang S B, Branz H M. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, **84**(5):967~970
- [2] Howling A A, Sansonnes L, Dorier J L, et al. *Appl. Phys.*, **1994**, **75**(3):1340~1353
- [3] Kessels W M M, Van de Sanden M C M, Schram D C. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **72**(19):2397~2399
- [4] Gupte G R, Prasad R. *Int. J. Mod. Phys. B*, **1998**, **12**(16~17):1737~1750
- [5] Balamurugan D, Prasad R. *Phys. Rev. B*, **2001**, **64**(20):205406-1~205406-8
- [6] Prasad R. *Bull. Mater. Sci.*, **2003**, **26**(1):117~121
- [7] Chakraborti N, De P S, Prasad R. *Mater. Lett.*, **2002**, **55**(1~2):20~26
- [8] Chakraborti N, Prasad R. *Bull. Mater. Sci.*, **2003**, **26**(1):127~130
- [9] Xu C, Taylor T R, Burton G R, Neumark D M. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **108**(18):7645~7652
- [10] Kalcher J, Sax A F. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, **215**(6):601~606
- [11] Kalcher J, Sax A F. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, **259**(1~2):165~172
- [12] Pak C, Rienstra-Kiracofe J C, Schaefer H F. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **114**(47):11232~11242
- [13] Li Q S, Li G L, Xu W G, et al. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **111**(17):7945~7953
- [14] Li Q S, Xu W G, Xie Y, et al. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**(37):7496~7505
- [15] Xu W G, Li G L, Yu G, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**(2):1089~5639
- [16] Hunzinger S. *J. Chem. Phys.*, **1965**, **42**(4):1293~1302
- [17] Dunning T H. *J. Chem. Phys.*, **1970**, **53**(7):2823~2833
- [18] Brown S T, Rienstra-Kiracofe J C, Schaefer H F. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**(20):4065~4077
- [19] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel W H, et al. *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA*, **1998**.
- [20] Kasdan A, Herbst E, Lineberger W C. *J. Chem. Phys.*, **1975**, **62**(2):541~548
- [21] Raghavachari K. *J. Chem. Phys.*, **1986**, **84**(10):5672~5686