

16,12

## Пространственная структура и электронный спектр кластеров $YSi_n^-$ ( $n = 6-17$ )

© Н.А. Борщ<sup>1</sup>, К.С. Берестнев<sup>2</sup>, Н.С. Переславцева<sup>1</sup>, С.И. Курганский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E-mail: borsch-nadya@ya.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2013 г.)

Представлены результаты оптимизации пространственной структуры анионных кластеров  $YSi_n^-$  ( $n = 6-17$ ). Рассчитаны их электронные спектры. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности. Путем сопоставления рассчитанных и известных экспериментальных данных установлены реальные пространственные структуры кластеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-02-97510 p\_центр\_a).

### 1. Введение

Переход от микро- к нанотехнологиям, устойчивая тенденция к миниатюризации электронных устройств требуют использования качественно новых материалов. Кремний является базовым материалом электронной промышленности, и естественно, что поиск новых кремниевых наноструктур стал одним из перспективных направлений разработки новых материалов. Первые попытки получить необычные наноструктуры кремния были предприняты еще в середине 80-х годов прошлого столетия после открытия углеродного фуллерена [1]. Тогда появились предположения, что и другие элементы той же группы, что и углерод, могут формировать подобные структуры. Кремниевые кластеры с замкнутой структурой (cage structure) впервые были синтезированы только в 2001 г. [2]. Стабилизация кремниевой „клетки“ осуществлялась инкапсулированным атомом металла. Свойства кремний-металлических кластеров зависят как от сорта атома металла, так и от числа атомов кремния, поэтому их легко варьировать, тем самым моделируя наноструктуры с уникальными характеристиками.

Одной из проблем в данной области исследований является проблема определения пространственной структуры кластеров. Современный уровень экспериментальных методов не позволяет получить информацию о пространственной структуре изолированных кластеров, а теоретические методы зачастую дают противоречивые результаты [3–5]. В то же время возможно экспериментальное исследование электронной структуры кластеров, и известны работы, в которых представлены результаты исследования электронно-энергетического спектра анионных кластеров методом фотоэлектронной спектроскопии [6–8]. Однако в подобных работах не содержится никакой информации о структуре кластеров, детектируемых в эксперименте, поэтому одним из эффективных методов определения фактической пространствен-

ной структуры кластеров может стать метод комбинирования результатов компьютерного моделирования стабильных структур с результатами фотоэлектронной спектроскопии.

Особый интерес представляют так называемые „магические“ кластеры, т.е. кластеры с повышенной стабильностью. В настоящее время существует два подхода к объяснению стабильности „магических“ кремний-металлических кластеров. Первый подход основан на правиле восемнадцати электронов и предполагает, что в „магических“ кластерах атом металла формирует закрытую валентную оболочку, для чего каждый атом кремния отдает по одному валентному электрону [9]. Многочисленные расчеты, целью которых было проверить выполнение правила восемнадцати электронов для кремний-металлических кластеров, показали, что это правило выполняется лишь для некоторых металлов, например Fe [10] и Cr [11], в то время как для кластеров  $MnSi_n$  [12],  $TiSi_n$  [13] и ряда других [14] не объясняет их „магических“ чисел.

Второй подход основан на гипотезе о свободном электронном газе в кластерах: предполагается, что все валентные электроны атомов кремния и атома металла являются обобществленными и заполняют кластерные электронные оболочки ( $1S^2$ ,  $1P^6$ ,  $1D^{10}$ ,  $2S^2$ ,  $1F^{14}$ ,  $2P^6$ ,  $1G^{18}$ ,  $2D^{10}$ ,  $1H^{22}$ , ...) и кластеры с закрытой электронной оболочкой обладают повышенной стабильностью [6,15].

В настоящей работе впервые представлены результаты оптимизации пространственной структуры ряда кремний-иттриевых анионных кластеров  $YSi_n^-$  ( $n = 6-17$ ) и расчета их электронно-энергетического спектра. Для каждого кластера было рассчитано несколько стабильных изомеров в трех мультиплетных состояниях (синглетном, триплетном и квинтетном). В работе описаны структуры только основных изомеров, т.е. имеющих максимальную энергию связи. Также про-

анализирована относительная стабильность кластеров, установлены „магические“ числа и представлено их объяснение в рамках гипотезы о свободном электронном газе.

## 2. Детали расчета

Расчеты проводились методом функционала плотности (B3LYP [16]) в полноэлектронном базисе DGDZVP [17,18] с использованием пакета программ Gaussian 03 [19]. Визуализация пространственных структур выполнена в программе GaussView [19].

В результате расчета получались собственные значения энергии каждой молекулярной орбитали, т.е. энергетический спектр, в котором каждую молекулярную орбиталь можно представить в виде уровня. Теоретические спектры получались после того, как каждый энергетический уровень заменялся гауссовым распределением с полушириной 0.15 eV и интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывались.

Средняя энергия связи  $E_b$  вычислялась по формуле

$$E_b = \frac{nE(\text{Si}) + E(\text{Y}^-) - E(\text{YSi}_n^-)}{n + 1},$$

где  $E(\text{Si})$  и  $E(\text{Y}^-)$  — полные энергии свободных атомов кремния и аниона иттрия соответственно,  $E(\text{YSi}_n^-)$  — полная энергия кластера,  $n$  — число атомов кремния в кластере.

Энергия фрагментации  $D(n, n - 1)$ , характеризующая относительную стабильность кластера, вычислялась по формуле

$$D(n, n - 1) = E(\text{YSi}_{n-1}^-) + E(\text{Si}) - E(\text{YSi}_n^-),$$

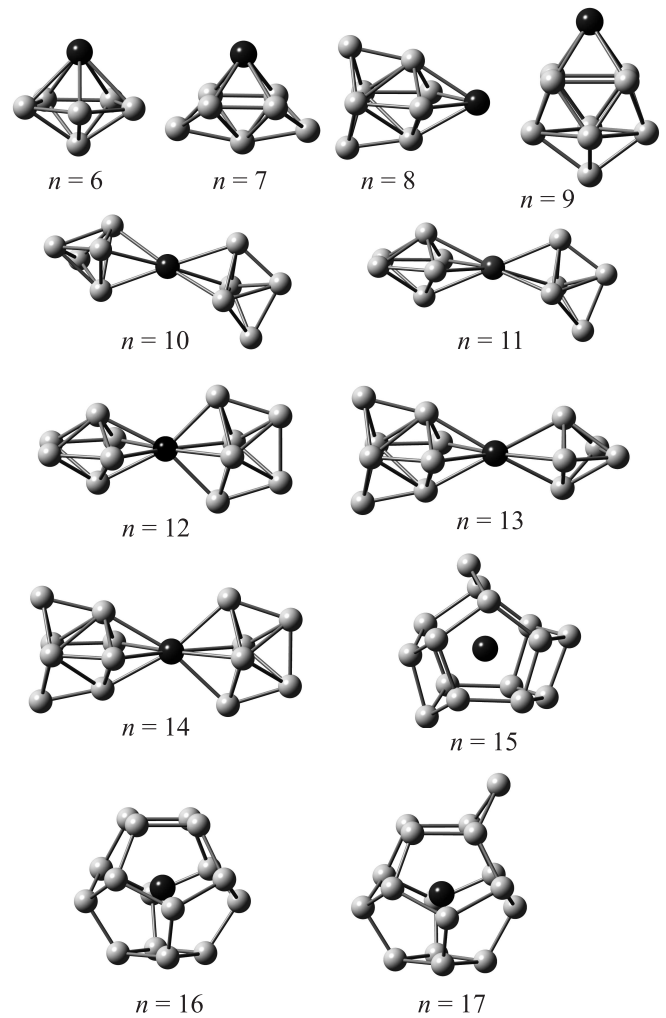
где  $E(\text{YSi}_n^-)$  и  $E(\text{YSi}_{n-1}^-)$  — полные энергии кластеров  $\text{YSi}_n^-$  и  $\text{YSi}_{n-1}^-$  соответственно,  $E(\text{Si})$  — полная энергия атома кремния.

Для каждого кластера оптимизировались структуры в трех мультиплетных состояниях: синглетном ( $2S + 1 = 1$ ), триплетном ( $2S + 1 = 3$ ) и квинтетном ( $2S + 1 = 5$ ).

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны пространственные структуры кластеров  $\text{YSi}_n^-$  ( $n = 6-17$ ). Для всех кластеров синглетное состояние является основным.

$\text{YSi}_6^-$ . Структура кластера  $\text{YSi}_6^-$  представляет собой пятиугольную бипирамиду, в одной из вершин которой располагается атом иттрия. Расстояния Si–Si в основании бипирамиды одинаковы и составляют 2.48 Å, а расстояние от атома кремния в вершине бипирамиды до любого из атомов основания составляет 2.54 Å. Атом иттрия находится на расстоянии 2.89 Å от атомов Si из основания и на расстоянии 3.41 Å от атома кремния, расположенного в противоположающей вершине бипирамиды.

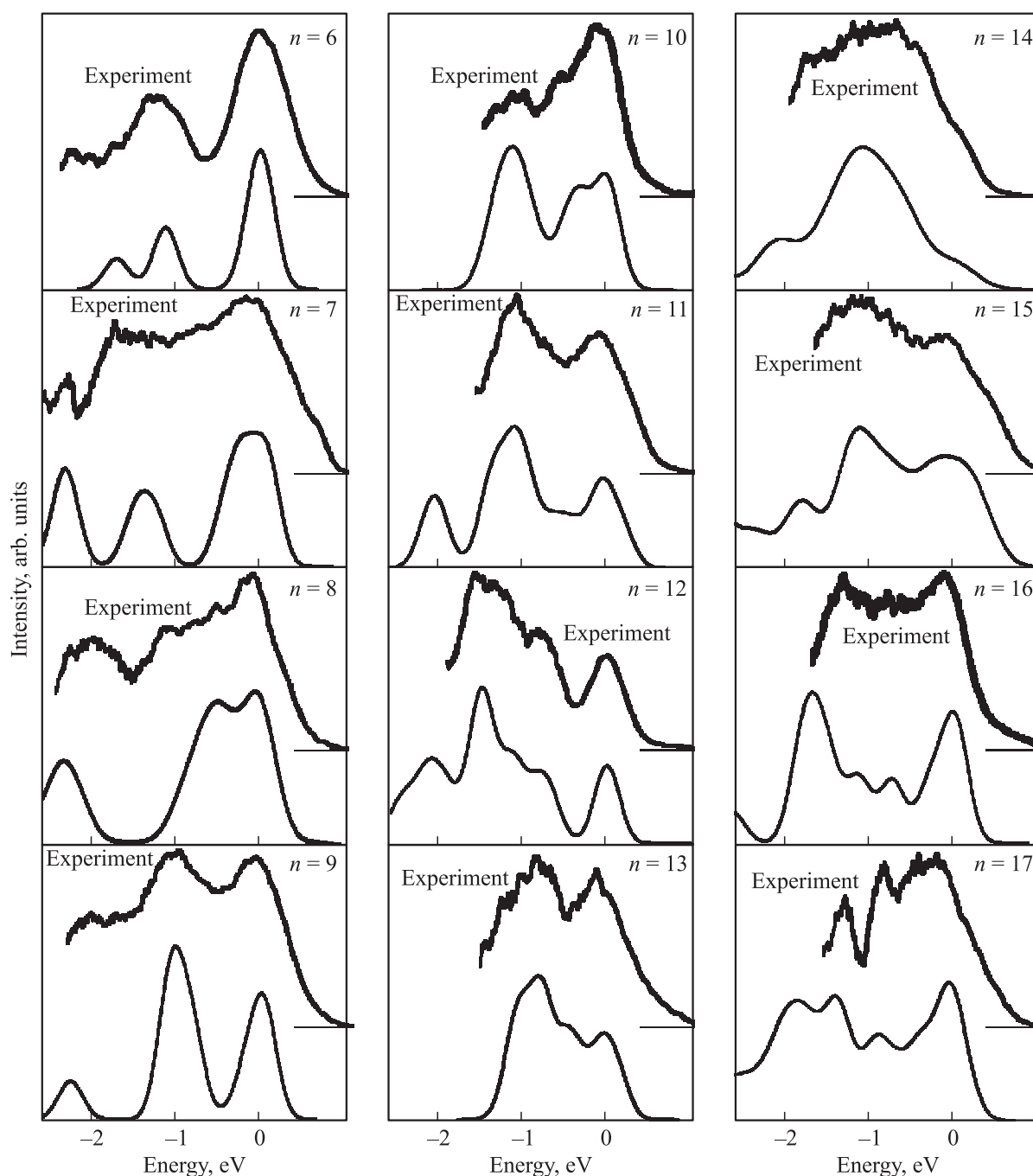


**Рис. 1.** Пространственные структуры кластеров  $\text{YSi}_n^-$  ( $n = 6-17$ ). Темный шар — атом иттрия. В кластерах с  $n = 15, 16$  связи Y–Si не показаны для упрощения рисунка.

$\text{YSi}_7^-$ . Кластер имеет форму четырехугольной бипирамиды с двумя дополнительными атомами кремния. Эти атомы образуют связи с тремя ближайшими соседями. Расстояния Si–Si в кластере изменяются в пределах 2.38–2.67 Å. Атом иттрия образует четыре связи Y–Si с длинами 2.81 Å.

$\text{YSi}_8^-$ . Структура кластера  $\text{YSi}_8^-$  — многогранник с ромбовидными основаниями и атомом иттрия в вершине. Расстояния Si–Si в удаленном от атома иттрия основании многогранника составляют 2.40 Å, а в основании, ближнем к атому иттрия, — 2.52 Å. Атом иттрия образует четыре связи Y–Si (две с длинами 2.75 Å и две с длинами 2.85 Å).

$\text{YSi}_9^-$ . Кластер  $\text{YSi}_9^-$  имеет структуру четырехугольной антипризмы с двумя вершинными атомами, один из которых атом иттрия. Атомы кремния, за исключением находящегося в вершине, имеют по пять ближайших соседей, вершинный атом образует только четыре связи Si–Si с длинами 2.50 Å. Длина связей Si–Si в бли-



**Рис. 2.** Сопоставление рассчитанных электронных спектров кластеров  $YSi_n^-$  ( $n = 6-17$ ) с экспериментальными фотоэлектронными спектрами [6]. За начало отсчета принято положение верхней заполненной орбитали.

жайшем к атому иттрия основании составляет  $2.63 \text{ \AA}$ , в противоположном —  $2.84 \text{ \AA}$ . Атом иттрия образует четыре связи с длинами  $2.76 \text{ \AA}$ .

$YSi_{10}^-$ . Структура кластера  $YSi_{10}^-$  строится из двух звеньев, соединенных атомом иттрия. Каждое звено представляет собой треугольную бипирамиду с атомами кремния в вершинах. Атом иттрия объединяет эти бипирамиды, образуя по три связи с каждым из звеньев. Длины связей составляют  $2.89$ ,  $2.90$  и  $2.97 \text{ \AA}$ . Длины связей Si–Si имеют величину от  $2.32$  до  $2.53 \text{ \AA}$ .

$YSi_{11}^-$ . Кластер  $YSi_{11}^-$  имеет продольную структуру из двух звеньев, связанных атомом иттрия. Одно звено представляет собой пятиугольную бипирамиду с атомом иттрия в основании, а второе — четырехугольную бипирамиду с атомами кремния в вершинах. Длины связей Y–Si в основании пятиугольной бипирамиды составляют  $2.96 \text{ \AA}$ , а длины связей атома иттрия с атомами кремния в вершинах бипирамиды —  $2.99 \text{ \AA}$ . Еще три связи атом иттрия образует с атомами кремния в вершинах четырехугольной бипирамиды: две с длинами  $2.92 \text{ \AA}$  и

одну длиной 2.93 Å. Межатомные расстояния Si–Si в структуре этого кластера составляют 2.44–2.53 Å.

**YSi<sub>12</sub><sup>-</sup>.** Структура кластера YSi<sub>12</sub><sup>-</sup> также является продольной и построена из двух пятиугольных бипирамид, соединенных атомом иттрия. Плоскости оснований бипирамид ортогональны. Атом иттрия образует восемь связей Y–Si: четыре связи длиной 2.96 Å с атомами кремния из вершин бипирамид и четыре связи длиной 2.99 Å с атомами кремния из их оснований. Длины связей Si–Si составляют от 2.44 до 2.52 Å.

**YSi<sub>13</sub><sup>-</sup>.** Кластер YSi<sub>13</sub><sup>-</sup> также имеет продольную структуру. Одно звено аналогично кластеру YSi<sub>8</sub><sup>-</sup>, а второе представляет собой треугольную бипирамиду с атомами кремния в вершинах. Атом иттрия образует семь связей Y–Si: четыре связи с длинами 2.94 Å с атомами кремния из первого звена и связи с длинами 2.89 Å (две связи) и 2.98 Å (одна связь) с атомами кремния из оснований треугольной бипирамиды. Длины связей Si–Si в структуре этого кластера имеют величины от 2.32 до 2.48 Å.

**YSi<sub>14</sub><sup>-</sup>.** Структура кластера YSi<sub>14</sub><sup>-</sup>, так же как структура описанных выше изомеров, является продольной. Одно звено, так же как и в описанных выше структурах, представляет собой пятиугольную бипирамиду с атомом иттрия в основании, а второе аналогично кластеру YSi<sub>8</sub><sup>-</sup>. Атом иттрия образует восемь связей Y–Si (две с длинами 2.93 Å, две — 2.99 Å и четыре — 2.95 Å). Длины связей между атомами кремния в этом кластере составляют 2.40–2.53 Å.

**YSi<sub>15</sub><sup>-</sup>.** Структура кластера YSi<sub>15</sub><sup>-</sup> может быть описана как искаженная шестиугольная призма с тремя дополнительными атомами кремния и инкапсулированным атомом иттрия. Длины связей Si–Si в этой структуре принимают значения от 2.33 до 2.46 Å. Атом иттрия образует связи Y–Si с длинами 2.83–2.89 Å.

**YSi<sub>16</sub><sup>-</sup>.** Кластер YSi<sub>16</sub><sup>-</sup> имеет фуллереноподобную структуру. Основания фуллереноподобного многогранника — квадраты с длиной стороны 2.35 Å. Боковые грани — неправильные пятиугольники со сторонами 2.33, 2.35 и 2.43 Å. Каждый атом кремния в этой структуре имеет окружение из трех ближайших соседей. Величины углов в координационном многограннике принимают значения 85, 98 и 115°. Атом иттрия образует связи длиной 2.98 Å с атомами кремния из оснований и 2.96 Å с атомами кремния из вершин боковых граней.

**YSi<sub>17</sub><sup>-</sup>.** Кластер YSi<sub>17</sub><sup>-</sup> получается добавлением атома кремния к кластеру YSi<sub>16</sub><sup>-</sup>. Дополнительный атом кремния образует две связи Si–Si длиной 2.36 Å. Фуллереноподобный многогранник деформируется: четырехугольные грани теряют форму квадратов, длины связей Si–Si в них принимают значения от 2.32 до 2.61 Å. Длины боковых ребер составляют 2.32–2.46 Å. Межатомные расстояния Y–Si увеличиваются по сравнению с кластером YSi<sub>16</sub><sup>-</sup> и составляют 2.97–3.06 Å для связей с атомами кремния из оснований и 2.91–3.08 Å для связей с атомами боковой поверхности.

Таким образом, для кремний-иттриевых кластеров характерно образование продольных структур как про-

межуточных при переходе от экзоэдральных структур к эндоэдральным. Ранее считалось, что продольные структуры характерны только для чисто кремниевых кластеров, а при наличии атома металла формируются либо эндоэдральные, либо экзоэдральные структуры [10–14].

Поскольку сопоставление рассчитанных пространственных структур с аналогичными экспериментальными данными не представляется возможным, для оценки адекватности полученных результатов были рассчитаны электронные спектры каждого кластера и проведено сопоставление рассчитанного спектра с известными экспериментальными фотоэлектронными спектрами [6] (рис. 2). Как видно из рис. 2, для рассчитанных электронных спектров всех представленных структур отмечается хорошее согласие с экспериментальными данными. Это свидетельствует о том, что именно такие структуры были детектированы экспериментально, а также подтверждает адекватность расчета.

На рис. 3 показана зависимость средней энергии связи в кластере от числа атомов кремния в нем. Как видно из рисунка, в продольных кластерах ( $n = 10–14$ ) энергия связи практически одинакова. При  $n = 8$  и 15

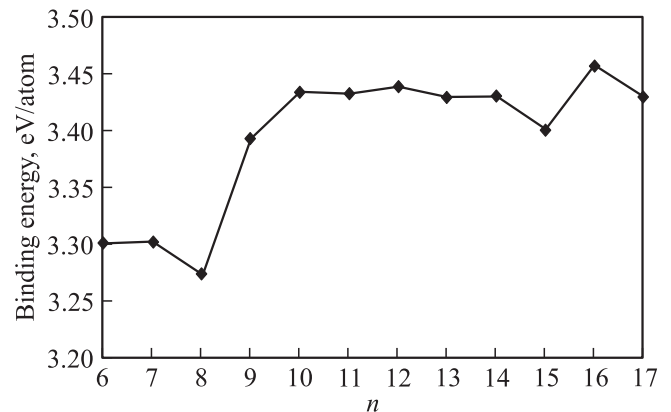


Рис. 3. Зависимость средней энергии связи от числа  $n$  атомов кремния в кластере.

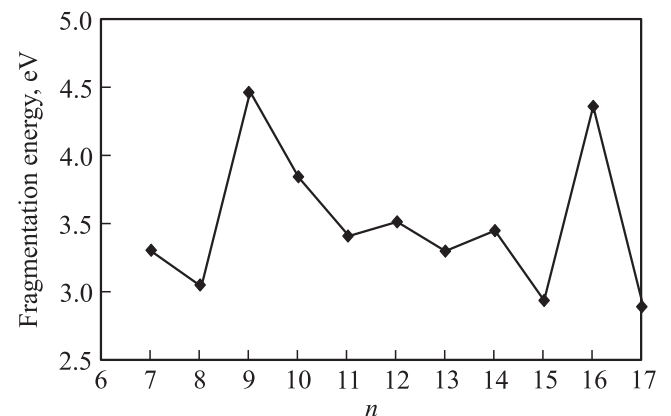


Рис. 4. Зависимость средней энергии фрагментации от числа  $n$  атомов кремния в кластере.

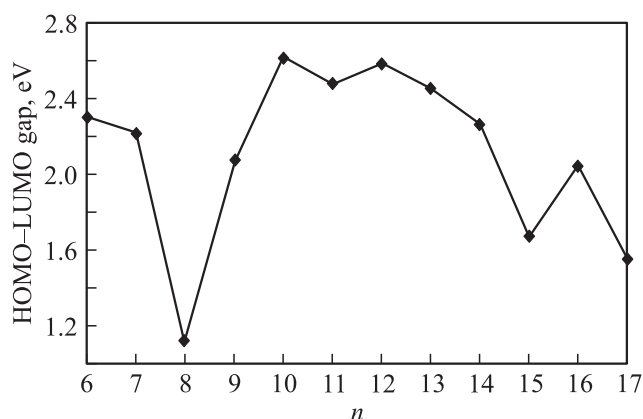


Рис. 5. Зависимости ширины щели HOMO-LUMO от числа  $n$  атомов кремния в кластере.

отмечаются минимумы энергии связи, при  $n = 16$  — максимум.

Для анализа относительной стабильности кластеров более информативным параметром, чем средняя энергия связи, является энергия фрагментации. На рис. 4 показана зависимость энергии фрагментации кластера от числа атомов кремния в нем. В рамках гипотезы о выполнении правила восемнадцати электронов наибольшую стабильность должны иметь кластеры  $YSi_8^-$  и  $YSi_{14}^-$ . В кластере  $YSi_8^-$  каждый атом кремния отдает по одному электрону для достройки валентной оболочки атома иттрия, и атом иттрия будет иметь закрытую валентную оболочку  $4d^{10}5s^2$ ; следовательно, кластер должен иметь повышенную стабильность. Аналогично в кластере  $YSi_{14}^-$  валентная оболочка атома иттрия достраивается до закрытой конфигурации  $4d^{10}5s^25p^6$ . Однако кластеру  $YSi_8^-$  соответствует не максимум, а минимум энергии фрагментации (рис. 4), а ее максимумам соответствуют кластеры  $YSi_9^-$  и  $YSi_{16}^-$ . Таким образом, правило восемнадцати электронов не объясняет повышенную

Заполнение кластерной электронной оболочки в кластере  $YSi_n^-$  ( $n = 6-17$ )

Кластер	Число валентных электронов	Конфигурация кластерной электронной оболочки
$YSi_6^-$	28	$1S^21P^61D^{10}2S^21F^8$
$YSi_7^-$	32	$1S^21P^61D^{10}2S^21F^{12}$
$YSi_8^-$	36	$1S^21P^61D^{10}2S^21F^{14}2P^2$
$YSi_9^-$	40	$1S^21P^61D^{10}2S^21F^{14}2P^6$
$YSi_{10}^-$	44	$1S^21P^61D^{10}2S^21F^{14}2P^61G^4$
$YSi_{11}^-$	48	$1S^21P^61D^{10}2S^21F^{14}2P^61G^8$
$YSi_{12}^-$	52	$1S^21P^61D^{10}2S^21F^{14}2P^61G^{12}$
$YSi_{13}^-$	56	$1S^21P^61D^{10}2S^21F^{14}2P^61G^{16}$
$YSi_{14}^-$	60	$1S^21P^61D^{10}2S^21F^{14}2P^61G^{18}2D^2$
$YSi_{15}^-$	64	$1S^21P^61D^{10}2S^21F^{14}2P^61G^{18}2D^6$
$YSi_{16}^-$	68	$1S^21P^61D^{10}2S^21F^{14}2P^61G^{18}2D^{10}$
$YSi_{17}^-$	72	$1S^21P^61D^{10}2S^21F^{14}2P^61G^{18}2D^{10}1H^4$

стабильность „магических“ кремний-иттриевых кластеров. Напротив, оба максимума энергии фрагментации объясняются в рамках модели свободного электронного газа: кластеры  $YSi_9^-$  и  $YSi_{16}^-$  имеют закрытую кластерную электронную оболочку, тогда как во всех остальных кластерах электронная оболочка открыта (см. таблицу).

Зависимость ширины энергетической щели между верхней заполненной орбиталью и нижней незаполненной орбиталью (HOMO-LUMO-щели) от числа атомов кремния в кластере показана на рис. 5. Наибольшая ширина щели HOMO-LUMO в кластерах с продольной структурой ( $n = 10-14$ ), а ее минимумы соответствуют  $n = 8, 15$  и  $17$ . Следует отметить, что эти минимумы совпадают с минимумами средней энергии связи и энергии фрагментации.

#### 4. Заключение

Описаны стабильные структуры анионных кластеров  $YSi_n^-$  ( $n = 6-17$ ). Комбинирование результатов компьютерного моделирования пространственной структуры и электронного спектра кластеров с известными экспериментальными данными фотоэлектронной спектроскопии позволило установить структуру кластеров, детектируемых экспериментально.

Образование стабильных эндоэдральных кластеров  $YSi_n^-$  возможно для  $n \geq 15$ . Для кластеров с меньшим числом атомов кремния предпочтительными являются экзоэдральные ( $n = 6-9$ ) или продольные ( $n = 10-14$ ) структуры. Продольные структуры являются промежуточной стадией перехода от экзоэдральных кластеров к эндоэдральным с ростом числа атомов в кластере.

Кластеры  $YSi_9^-$  и  $YSi_{16}^-$  имеют повышенную стабильность в ряду  $YSi_n^-$  ( $n = 6-17$ ), которая объясняется в рамках модели свободного электронного газа наличием закрытой кластерной электронной оболочки.

#### Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. Nature **318**, 162 (1985).
- [2] H. Hiura, T. Miyazaki, T. Kanayama. Phys. Rev. Lett. **86**, 1733 (2001).
- [3] K.-M. Ho, A.A. Shvartsburg, B. Pan, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, J.G. Wacker, J.L. Fye, M.F. Jarrold. Nature **392**, 582 (1998).
- [4] B. Li, P. Cao. J. Phys.: Cond. Matter. **13**, 10865 (2001).
- [5] S. Nigam, C. Majumder, S.K. Kulshreshtha. J. Chem. Phys. **125**, 074303 (2006).
- [6] K. Koyasu, J. Atobe, S. Furuse, A. Nakajima. J. Chem. Phys. **129**, 214301 (2008).
- [7] A. Grubisic, Y.J. Ko, H. Wang, K.H. Bowen. J. Am. Chem. Soc. **131**, 10783 (2009).
- [8] J. Atobe, K. Koyasu, S. Furuse, A. Nakajima. Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 9403 (2012).
- [9] J. Ulises Reveles, S.N. Khanna. Phys. Rev. B **74**, 035435 (2006).

- [10] S.N. Khanna, B.K. Rao, P. Jena, S.K. Nayak. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 016 803 (2002).
- [11] S.N. Khanna, B.K. Rao, P. Jena, S.K. Nayak. *Chem. Phys. Lett.* **373**, 433 (2003).
- [12] J.-R. Li, G.-H. Wang, C.-H. Yao, Y.-W. Mu, J.-G. Wan, M. Han. *J. Chem. Phys.* **130**, 164 514 (2009).
- [13] L.-J. Guo, X. Liu, G.-F. Zhao, Y.-H. Luo. *J. Chem. Phys.* **126**, 234 704 (2007).
- [14] L.-J. Guo, G.-F. Zhao, Y.-Z. Gu, X. Liu, Z. Zeng. *Phys. Rev. B* **77**, 195 417 (2008).
- [15] M.B. Torres, E.M. Fernandez, L.C. Balbas. *Phys. Rev. B* **75**, 205 425 (2007).
- [16] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [17] N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer. *Canad. J. Chem.* **70**, 560 (1992).
- [18] S.M. Godfrey, A. Hinchliffe. *J. Mol. Struct. Theochem.* **761**, 1 (2006).
- [19] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defress, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J.A. Pople. *Gaussian 03. Revision B03*. Gaussian, Inc., Pittsburg, PA (2003).