

山西大学
硕士学位论文
GeSiC多元半导体微团簇的理论研究
姓名：庾弘朗
申请学位级别：硕士
专业：无机化学
指导教师：李思殿
20030601

论文摘要

在过去的几十年, 由于具有基础研究方面和技术应用上的双重意义, 人们以极大的热情研究纯 Ge, Si, C 元素团簇的结构及其性质。本论文采用密度泛涵分子轨道计算方法, 系统地研究了三元半导体富碳微团簇的基态结构、红外振动、HOMO-LUMO 能隙等电子性质, 并首次系统地、用更为精确的二级微扰 MP2 理论方法, 提出在半导体三元及四元环体系中普遍存在芳香性。

首先, 在密度泛涵 DFT 和组态相互作用 CISD 等多种理论水平上, 对半导体双体进行深入研究, 预测 AB 双体 (A, B=Ge, Si, C) 的基态, 并预测了二体团簇中 A-B 键强弱的相对顺序: C-C>C-Si>C-Ge>Si-Si>Si-Ge>Ge-Ge。在此基础上, 我们主要预测了富碳体系 $\text{Ge}_l\text{Si}_m\text{C}_n$ ($s=l+m+n\leq 10$) 团簇的基态结构以及电子性质。结果表明, 富碳体系 $\text{Ge}_l\text{Si}_m\text{C}_n$ ($s=l+m+n\leq 10$) 团簇趋向于形成线性或接近线性及环状的基态结构, 这与富 Si 或 Ge 的三元混合团簇体系倾向于形成三维基态结构迥然不同。

本文还运用二级微扰 mp2 理论方法, 对平面三元及四元环的半导体芳香核 A_3R_3^+ , AB_2R_3^+ , GeSiCR_3^+ 及 $\text{A}_4\text{R}_4^{2+}$ 的芳香性进行迄今为止最严格、最全面的定性与定量理论研究, 发现它们的最高占有分子轨道 HOMO 都是离域的 π 分子轨道, 芳香核几何中心的核独立化学位移 NICS (Nucleus-Independent-Chemical-Shifts) 均为较大 (绝对值) 的负值, 因此判断它们都具有芳香性。我们做此结论还依据这些体系的能量、几何结构方面的性质。

关键词:

密度泛涵理论 芳香性 从头算 半导体微团簇
离域 π 分子轨道

ABSTRACT

In the past few decades, considerable interest has been paid to the structures and properties of pure carbon, silicon and germanium clusters due to both fundamental and technological reasons. This paper presents a systematical study of the ground state structures, vibrational frequencies, HOMO-LUMO energy gap and other electronic properties of ternary semiconductor C-rich clusters using the **Density Functional theory** (molecular orbital MO) method. we also firstly predict systematically the **aromaticity** in $A_3R_3^+$, $AB_2R_3^+$, $GeSiCR_3^+$ and $A_4R_4^{2+}$ ($A, B = Ge, Si, C, R = H, CH_3, SiH_3$) semiconductor-core-containing systems employing accurate **ab initio** method: Moller–Plesset second-order (**MP2**) perturbation theory.

Firstly, investigations on binary **semiconductor microclusters** AB ($A, B = Ge, Si, C$) are performed using various methods (DFT and CISD) and a relative bond strength-order $C-C > C-Si > C-Ge > Si-Si > Si-Ge > Ge-Ge$ is found. Then we performed studies on low-lying energy structures and their properties of ternary C-rich clusters $Ge_lSi_mC_n$ ($l+m+n \leq 10$) in detail and the results suggest that their stable ground states adopt linear or near-linear chain, or cyclic planar geometries, much different from the three-dimensional ground state structures of pure Si_n or Ge_n clusters.

The most strictly and thoroughly quantitative and qualitative analysis is made on the aromaticities in $A_3R_3^+$, $AB_2R_3^+$, $GeSiCR_3^+$ and $A_4R_4^{2+}$ ($A, B = Ge, Si, C, R = H, CH_3, SiH_3$) semiconductor-core-containing systems at MP2 level. The highest occupied molecular orbitals (HOMOs) of corresponding systems are found to be fully **delocalized π molecular orbitals** and all the clusters systems have relatively large Nuclear-Independent-Chemical-Shifts (NICS) at the three-or four-membered ring centers, indicating these systems exhibit aromatic properties. We make the conclusion that all these systems have aromatic properties based on their energetic, geometrical and nucleus magnetic properties (NICS values).

Keywords: **Density--Functional--Theory,** **Aromaticity,** **AB Initio,**
Semiconductor Microcluster, **Delocalized π Molecular Orbital**

第一章 GeSiC 多元材料的研究意义及进展

1.1 GeSiC 多元材料的研究意义：

材料，能源及信息是现代科学技术的三大支柱产业，而材料更是社会文明进步的基础和关键性标志。从现代科技发展史来看，一种新材料的功能特性的发现与实际应用，往往可以导致一个崭新的科技领域的产生与蓬勃发展，极大地改善社会物质文化的状况，不断满足人类日益发展的需要。

硅锗材料一直是最重要的两种半导体材料，在相当长的一段时间内，纯硅半导体材料及器件一直独占鳌头，抢尽风头。随着理论与工艺技术的深入研究与发展，人们开始开发与应用新型的异质结半导体材料^[1,2]。异质结半导体材料指的是由不同种元素材料组成的，是相对于单一的半导体材料组成的同质材料而言的。早期的半导体器件主要是同质器件。在同质结器件中，载流子的运动由半导体中的杂质分布所决定（对这类器件设计与研制，常称为杂质工程）。在很长的一段时间内，这种器件，包括双极型器件与 MOS 器件，是半导体电子学的基础。自 70 年代起，随着化合物半导体的研究与开发，人们开始了异质结器件的研究。异质结器件最少有两种以上的不同的半导体材料组成。在异质结器件中，载流子的运动由异质材料所构成的结区所控制。因为异质结器件的工作性能由异质结材料的“能带”结构所决定，人们把对异质结器件的设计与研制称为“能带工程”。显然，利用不同半导体材料的不同组合来构成异质结器件，必然会大大地丰富半导体器件的组合形式，为发展新型的半导体器件开拓出一个崭新的领域。尽管目前仍处在同质结材料主宰半导体领域的时代，人们却十分热情地开发与应用新型的 Si 基异质结材料与器件，以满足人们的实际需要。异质结器件所特有的能带结构，优越的物理性质及重要的技术应用价值，吸引着人们寻找适宜于与 Si 构成的异质结材料，以便利用传统的成熟的硅工艺，发展新器件，正在蓬勃发展的硅基二元 SiGe/Si 及三元 GeSiC/Si 半导体薄膜材料就是近几十年来人们所寻找到的符合这一要求的材料系列。

SiGe 半导体的研究远在 50 年代初期就已开始，但由于生产技术的困难，在相当长的时间内，由于未能研制出品质优良的材料，因此一直没有受到应有的重视。直到 70 年代中期，E. Kasper 等人采用超高真空蒸发的方法，在 Si 衬底上以二维生长模式获得 SiGe 二元材料之后，才受到广泛青睐。80 年代中期，贝耳实验室和加州大学等先后用分子束外延（MBE）方法在 Si 衬底上生长出具有半导体品质的 SiGe 薄膜。之后，GeSi 异质材料与器件的研制得到迅速的发展。1990 年，G.L. Patton 等人将这种材料制成的三极管的截止频率提高到 75GHz，接近了 GaAs 三极管的水平，同年，T.L. Lin 人将 SiGe/Si 异质结用来制作光探测器，制成了长波长的 SiGe/Si 异质结红外探测器。新近报道的 SiGe-HBT

的截止频率已达到 100GHz, 这是纯硅只能制作小于 1.1 μm 的光探测器所不能达到的, 到 2002 年, 截止频率已达到 210GHz 的 GeSi 集成电路技术已经问世, 并将很快实现工业生产。早在 1991 年, B. Y. Tsaur 等将这种探测器研制成规模为 400*400 的红外探测器焦平面阵列, 并将 CCD 读出电路集成在同一芯片上, 开创了 GeSi 大规模集成器件的先例。国际上一些著名的实验室都竞相开展了 GeSiC 多元材料与器件的研制。如美国的贝耳实验室, IBM 公司, 麻省理工学院, 加州大学洛杉矶分校, 日本的 NTT, NEC 公司, 德国的 Daimler-Benz 研究中心等都投入了大量的人力与物力, 积极开展这方面的工作。在我国, GeSiC 多元材料与器件的研究起步较晚, 但由于最近十几年的努力, 在相应方面已取得了一定的成果。如北京理工大学, 中科院半导体研究所等都成立了 GeSi 高速器件课题组, 香港理工大学的 E. V. Jelenkovic 等在磁控溅射制备 GeSi 薄膜方面已取得了可喜的进展, 在国际上该领域处于领先地位。

1. 2 GeSiC 多元半导体薄膜材料的制备工艺简介

通过长期的研究, 传统的硅晶材料制备工艺日趋成熟。因此, 人们总想利用业已成熟的硅工艺, 在硅单晶片上, 运用物理或化学外延技术, 制备二元或三元的硅基异质薄膜材料, 如: $\text{Ge}_x\text{Si}_y/\text{Si}$, $\text{Ge}_x\text{Si}_y\text{C}_{1-x-y}/\text{Si}$ 等^[3], 再通过退火处理, 使之变成单晶或多晶薄膜。

薄膜材料的外延方法多种多样, 主要有化学汽相沉积法 (VCD)^[4, 5]、分子束外延法 (MBE)^[6]、磁控溅射 (Magnetron Sputtering)^[7, 8] 法等, 它们的一个主要的特点是: 在外延的过程中, 都产生了团簇, 但它们使这些团簇原子或分子怎样外延生长在硅基片上的机理还不清楚。

由于 Si、Ge 原子半径相差 4%, 使得外延层不能按照衬底的晶格生长, 因而, 在外延层存在压应力, 这种压应力随着厚度增加而加剧, 甚至导致最后薄膜与衬底的分离而脱落, 因此, 外延层存在一个厚度极限的问题。最近十多年来, 人们设想把二元的 GeSi/Si 材料的外延层中引入半径很小的碳 C 原子, 来调和外延层与衬底层晶格参数之间的差异, 来改变外延层的压应力, 从而, 扩展了外延层的厚度设计的自由度。加上碳元素的引入, 导致材料的“能带”的改变, 从而开辟了范围更宽广的新颖的电子和光学材料。因此, 三元 GeSiC/Si 异质薄膜材的研制深受人们重视, 各种制备工艺技术方兴未艾! 然而, 从量子力学机理的角度出发, 对 GeSiC 多元半导体团簇的理论研究却是空白, 这正是我们积极开展本文工作的原动力。

1.3 团簇的相关知识

团簇^[9] (cluster) 是不同于单个原子、分子和块状凝聚体, 尺寸介于两者之间的微观原子集合体。团簇中原子或分子的数目称作团簇的尺寸, 按照团簇的尺寸分类一直没有统一的标准。一般认为, 把原子数目较少的团簇 (少于 100) 称作微团簇。团簇是聚态物质在极端条件下, 诸如在气相化学物质的反应气氛中、激光蒸发、电弧放电、离子或电子溅射条件下形成的气相产物。它是不稳定的中间体, 存在的条件极为苛刻, 其寿命也极短 (10^{-8} – 10^{-5} s)。团簇表面一般存在大量的悬挂键 (Dangling Bonds), 表面原子的高度不饱和性, 因此它有极高的化学反应性。它是单个原子、分子和块状物质之间的桥梁。团簇具有特殊的物理^[10]和化学性质与其体相材料的结构和性能有着密切的联系, 因而倍受科学家的重视, 这一点由大量已发表的文献证明。

团簇研究起源于天体物理, 六十年代在星际物体中发现 HCN、HC₃N、HC₅N、、、HC_nN^[11]等团簇, 它们与天体的组成和起源直接相关。后来, 人们借助激光蒸发、电弧放电等手段, 人们开始在实验室人工合成这类宇宙物质的团簇分子以及其它元素团簇, 并通过飞行时间质谱 (Time Of Flight Mass Spectroscopy-TOF)^[12, 13]和其它实验方法来研究与检测它们。许多的团簇的结构和性质已被各种实验确定, 测试的性质包括: 束缚能(binding energies)^[14, 15]、离子迁移率 (ion mobilities)^[16, 17]、离子化势^[18, 19] (ionization Potential)、电子束缚能 (electron binding energies)^[20, 21]、磁矩 (magnetic moments)^[22]、电子自旋密度 (electron spin densities)^[23]、紫外可见吸收光谱^[9] (UV-visible photoabsorption spectra)、拉曼振动光谱 (Raman vibrational spectra)^[24, 25]、红外光谱 (Infra-red Spectroscopy)^[9, 26, 27]、零点电子振动能谱 (ZEKE-zero electron kinetic energy spectroscopy)^[28]。

几十年来, 随着计算软件的完善和计算机的发展, 广大不同学科的领域的科研者, 从理论与实验两方面积极研究各类团簇的结构及其电子性质。特别是 90 年代初, C₆₀ 系列球状富勒烯团簇^[29, 30]的发现及其制备方法的成熟, 更是引起新的团簇研究热。

对团簇的研究有助于理解与诠释团簇生长的习性、累积方式, 了解团簇的电子性质, 进而更好的理解块状材料的宏观性质, 为设计与开发新材料提供理论基础与思维角度。因此, 对团簇的研究具有重要的基础科学意义。

1.4 半导体团簇的研究现状

Ge_n、Si_n、C_n 半导体团簇^[31, 36]一直是科学家们研究的热点, 其动机是不言而喻的。半导体元素 Ge、Si、C 位于第 14 主族, 和其他同族元素一样, 具有类似的性质, 但他们的差别更是显而易见的。C、Si 是非金属, 而 Ge 是金属, C 元素在常温下非常稳定, 它

形成的化合物最多。它们都有四个价电子，但 C 易形成单重键、双重键、三重键，而 Si 与 Ge 则难于形成这些多重键，后者更趋向于形成高配位键（一般与周围的原子形成四个化学键）。

各种理论预测表明，半导体微团簇的稳定结构中的键合情况和其凝聚态物质中的键合情况是迥然不同的。例如，对 Si_n 团簇，当 $n=3$ ，稳定结构为弯曲的 V 形；当 $n=4$ 时，则采取平面菱形，当 $n=5, 6, 7$ 时，则分别为对称性极高的三角、四角、五角双锥（其中主轴方向的硅原子的配位数分别为四、五、六）。这和它们块状中的四配位是明显不同的。各种理论预测结果表明： Ge_n 团簇的情况和 Si_n 的一样（当 $n \leq 10$ ）。对于 C_n 团簇（ $3 \leq n \leq 10$ ），当 n 为偶数时，稳定结构采取单环链状构型；而当 n 为奇数时，则为直线链状。团簇尺寸较大的研究仅局限于质谱以及光电子能谱等实验研究，而理论预测则少有报道。

至今，人们已利用各种实验方法，制备与检测很多小尺寸的 C_n 、 Si_n 、 Ge_n 等纯半导体团簇和二元的混合团簇 Ge_mSi_n 、 Si_mC_n 。然而不难发现，绝大部分的精力都集中在对 C_n 、 Si_n 以及 Si_mC_n 团簇系列的研究，而对二元 Ge_mSi_n 以及三元 $\text{Ge}_m\text{Si}_n\text{C}_x$ 类型团簇的研究很少报道。这和目前迅猛发展的 Si 基二元 $\text{Ge}_x\text{Si}_y/\text{Si}$ 和三元 $\text{Ge}_x\text{Si}_y\text{C}_{1-x-y}/\text{Si}$ 材料的研究现状极不相称。

在当前，由于技术上的问题还没有发现混合的三元半导体团簇，特别是 $\text{Ge}_m\text{Si}_n\text{C}_x$ 团簇的实验结果的报道，但我们相信，和纯半导体团簇一样，只要条件合适，就应该可以制备多元混合团簇。已报道过的二元阴离子团簇 Si_mC_n^- 的实验与理论研究，以及最近李思殿教授利用锗、硅混合粉末在激光气化产物中首次发现 Ge_mSi_n 混合团簇，就充分说明多元混合团簇存在的可能性。受计算机运算速度所限，本文中所有理论预测的团簇总原子数 $n \leq 10$ 。

参考文献

- [1]郑植厚, 人工物性剪裁, 湖南科学技术出版社, 1997。
- [2]赵策洲, 高勇, 半导体硅基材料及其光波导, 电子工业出版社, 1997。
- [3]D. D. Salvador, M. Petrovich, M. Berti, F. Romanato, E. Napolitani, and A. Drigo, *Phys. Rev. B* 61 (19), 13005-13013, 2000.
- [4]叶志镇, 黄青云, 卢焕明等, 半导体学报, Vol20 (1), 30, 1999。
- [5]叶志镇, 曹靖云, 张侃等, 半导体学报, Vol17 (12), 632, 1996。
- [6]蒋伟荣, 周星飞, 施斌等, 半导体学报, Vol21 (7), 632, 2000。
- [7]E. V. Jelenkovic, K. Y. Tong, X. Sun, C. L. Mak, and W. Y. Cheung, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15, 2836, 1997.
- [8]E. V. Jelenkovic and K. Y. Tong, *Applied Surface Science* 135, 143-149, 1998.
- [9]D. M. Rayner, K. Athenassenas, B. A. collings, S. A. Mitchell, and P. A. Hackett, in *Theory of Atomic and Molecular clusters with a Glimpse at Experiments*, springer series in cluster physics. Edited by J. Jellinek. (Springer, New York, 371-397, 1999.)
- [10]王广厚, 趋向统一发展的团簇科学, *物理*, 27 (6), 338, 1998。
- [11]J. P. Pimukes, L. Ekstrom, and R. J. Paff., *J. Chem*, 68, 3021-27, 1964.
- [12]J. Gspann, *Nucl. Instr. Meth*, B37/38, 775, 1998.
- [13]高振, 孔繁敖, 武小军等, *化学物理学报*, Vol15 (5), 343, 1992.
- [14]J. B. Griffin and P. B. Armenrout, *J. Chem. Phys.* 108, 8062, 1998, ;/108, 8075, 1998.
- [15]V. A. Spassov, T. H. Lee, and K. M. Ervin, *J. Chem. Phys.* 112, 1713, 2000.
- [16]S. Lee, N. G. Gott, G. Von Helden, and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem. A* 101, 2096, 1997.
- [17]J. Lerme, Ph. Dugourd, R. R. Hudgins, M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett*, 304, 19, 1999.
- [18]J. conceicao, R. T. Lanksonnen, L-S. Wang, T. Guo, P. Nordlander, and R. E. Smalley, *Phys. Rev. B* 51, 4668, 1995.
- [19]G. M. Koretsky and M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* 106, 9810, 1997.
- [20]H. Kietzmann, J. Morenzin, P. S. Bechthold, G. Gautefor, and W. Eerhardt. *J. Chem. Phys.*, 109, 2275, 1998.
- [21]J. Akola, M. Manninen, H. Hakkinen, U. Landman, X. Li and L. -S. Wang, *Phys. Rev. B* 60, 11297, 1999.
- [22]A. J. cox, J. G. Louderback, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* 71, 923, 1993.
- [23]R. J. Von. Zee and W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* 92, 6976, 1990.

- [24] H. Wang, T. Craig, H. Haouari, Y. Lir, J. R. Lombardi, and D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.* 103, 9527, 1995.
- [25] E. C. Honea, A. Ogura, D. R. Peale et al, *J. Chem. Phys.* 110, 12161, 1999
- [26] G. M. Koresky and M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* 107, 10555, 1997.
- [27] M. B. Knickelbein and G. M. Koresky, *J. Phys. Chem.* A102, 580, 1998.
- [28] D. S. Yang, M. Z. Zgierski, and P. A. Hackett, *J. Chem. Phys.* 108, 3591, 1998.
- [29] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, et al, *Nature*, 318, 162, 1985.
- [30] W. Kratschmer, L. P. Lamb, K. Fostiropoulos, et al, *Nature*, 347, 354, 1990.
- [31] Z. Y. Lu, C. Z. Wang, and K. M. Ho, *Phys. Rev. B* 61(3), 2329-2334, 2000.
- [32] A. A. Shvartsburg, B. Liu, Z. Y. Lu, C. Z. Wang, M. F. Jarrold, K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.*, 83(11), 2167-2170, 1999.
- [33] William Weltner, Jr and Richard J. Van Zee, *Chem. Rev.* 89, 1713-47, 1999.
- [34] O. G. Schmidt and K. Eberl, *Phys. Rev. Lett.*, 80(15), 3396-3399, 1998.
- [35] G. Mariotto, C. Vinegoni, L. G. Jacobsohn and F. L. Freire Jr. *Diamond and Related Materials* 8, 668-672, 1998.
- [36] Si-Dian Li, Z. G. Zhao, X. F. Zhao, H. S. Wu, Z. H. Jin, *Phys. Rev. B* 64. (15), 195312-1-195312-7, 2002.

第二章 量子理论基础与 Gaussian98 程序简介

2.1 分子结构理论

量子力学理论是在牛顿经典力学理论在解释微观体系问题时遇到无法自圆其说的矛盾时发展起来的分子结构理论。分子结构理论的主要任务,是用制约组分原子核和电子相互作用和运动的更为基本的普遍物理规律,来探索制约分子的化学组成的各种规律。原则上,这种理论对分子的结构及其化学性质,能作到准确的定量描述,因为依据以 shrodinger 方程为基础的量子理论,可以得到任何可以观测的物理量。但实际上,由于求解此方程时,数学上和计算的复杂性使得非常困难,对于有些分子体系,甚至是没法求解的。为此,人们采取各种近似理论与方法,求得薛定谔方程的近似波函数和近似本征值。人们在解释分子结构时,常采用了两种分子结构理论:一是价键理论,它是由 heitler 和 London 的工作以及后来伟大的化学家 pauling 的大力发展而逐步完善起来的分子结构理论。Pauling 在此基础上提出了杂化轨道理论,这一理论在解释某些结构时很成功。

第二种是分子轨道理论,它起源于双原子分子带光谱的早期研究工作,且也被广泛用于描述分子结构和各种性质(如:电偶极矩、吸收光谱、电磁共振、以及核磁共振等)。这些工作由伟大的理论工作先驱开创,如 Hund、Mulliken、Lennard-John 和 Slater 等。这种理论认为:分子、原子的电子运动是在一些分立的(即量子化的)的轨道上;而分子的轨道是由组分原子的原子轨道的线性组合(MO-LCAO)而成。本文的计算工作主要采用分子轨道理论进行计算机团簇模拟。

分子轨道(MO)理论只对单电子分子(如 H_2^+) 提供分子电子结构的准确描写,而对多电子分子体系只给出一般而言、有用的、足够好的近似描述。对于大多数重要体系,分子轨道的完整解释计算最终还原为一个纯粹的数学问题。其主要特点是体系有效相互作用能矩阵的计算和对角化。

在应用分子轨道近似理论中,实际上,早期的工作引入了一些方案,这些方案是在分子轨道理论的数学体制内发展起来的。在计算方法上,引进了一些简化,惯常地应用的原子和模型分子体系的实验数据来估计出现在计算中的参量值。因此,这类分子轨道理论方法也叫半经验方法。后来发展起来的分子轨道方法,一般不采用从实验中获得的经验参数,而只要分子中原子的坐标、分子的电荷以及它的多重度、对称性等基本情况,就能展开计算,这种方法叫作从头算方法(ab initio method),是量子化学计算中最普遍、最重要的方法。

2.2 分子轨道理论的近似方法

量子化学是应用量子力学原理研究原子、分子和晶体的稳定构型、电子结构、化学键的参数，分子间的相互作用、化学反应机理及各种光谱、波谱与能谱性质的理论。

但是，一切量子问题的解决，解 schrodinger 方程是基础。量子化学自成立以来，就是探讨与寻找各种可能的近似方法，来实现获得薛定谔方程的近似解。1926 年，shrodinger 提出了著名的量子体系的波动方程：^[1]

$$H \Psi = E \Psi \quad (2.1)$$

其中， Ψ 是体系波函数，它是品优波函数，具有单值、连续和平方可积的特征，它是体系电子运动状态的数学描述，是几率函数，它本身没有意义，但是 Ψ^2 代表电子在某空间体积元中出现的几率密度。 H 是体系的哈密顿算符 (Hamiltonian operator)，它是描述各种可以观测物理量的运算符号， E 是体系的能量，一般代表体系的动能和势能之和。在定态 (非含时) 体系中，Hamiltonian 算子可以表达如下：

$$H = -\sum_p^M \frac{h^2}{2M_p} \nabla_p^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_p^M \sum_{q>p}^M \frac{z_p z_q e^2}{|R_q - R_p|} - \sum_i^N \frac{h^2}{2me} \nabla_i^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_p^M \frac{2e^2}{|r_i - R_p|} \quad (2.2)$$

其中， M 代表原子核的数量， N 是体系的电子数。第一项表示体系核的动能，第二项代表核子——核子间的排斥势能，第三项是电子的动能，第四项为电子——电子间的排斥势能，最后一项是电子——核子间的吸引势能。从根本上讲，把(2.2)代入 (2.1) 所得到的薛定谔方程就完全反映了多电子体系物理和化学运动的基本规律，剩下的工作就是求解这一方程，但实际上，只有单电子的 hamiltonian 算子因足够简单而做到精确求解，对于多电子体系，只能做出各种近似，使复杂而又严格的 hamiltonian 算子得到简化，进而粗略求出近似解。

量子化学成立的 70 年余，绝大部分精力就是化在寻找各种合理的假设与近似^[1,2,3]方法，所谓的第一性原理 (The first priciple) 是在 (2.2) 式中引入三个基本假设：

- (1)：非相对论近似，即在 schrodinger 方程中不考虑相对论效应。现在的量子化学方法中，往往在最后对相对论效应给予修正。
- (2)：定核近似，也叫波恩-奥本海默近似，还可以叫绝热近似。这一近似理论认为，原子核是相对与高速旋转的电子是静止的。尽管原子核是运动的，但这种近似却非常合理。原子核的质量是电子质量的成千上万倍，由于体系总动量为零，因此，核的运动速度相对电子来说是小得微不足道，可以近似为零。由正点荷组成的核骨架相当与提供一个约束电子运动的势场。这种近似使得 schrodinger 方程的 hamiltonian 算子的核动能项为零。

(3): 轨道近似: 又称单粒子近似, 即把体系的运动看成是每个电子在其余电子所形成的平均势场中运动, 从而把多电子的 schrodinger 方程简化成形式上的单电子方程。单电子方程的解称作电子的波函数, 通常称为分子轨道。分子的总的波函数是单电子波函数的乘积, 每个单电子波函数又是由分子中原子波函数的线形组合。因此, 最终把解分子波函数相对应的 schrodinger 方程转化为分子中原子波函数对应的 schrodinger 方程, 大大的简化了运算的复杂性。

在量子计算中, 通常还应用方便的原子单位, 它们是:

电子的质量 $m_e=1$ 作为质量单位;

电子的电荷 $e=1$ 作为电荷单位;

Bohr 半径 $a_0=52.9\text{pm}$ 作为长度单位;

$e^2/4\pi\epsilon_0 a_0$ 作为能量单位。

利用这些措施, (2.2) 式进一步简化为:

$$H = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_p^M \frac{Z_p}{r_{ip}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

但是第三项电子——电子间相互作用项使得 (2.3) 式对于多电子体系仍然无法精确求解。为了解决这一问题, 1928-1930 年, Hartree 和 Fock 发表的两篇论文中引进了非常重要的 Hartree—Fock (H—F) 近似。即用一个有效的势能函数 V^{HF} 代替上式 (2.3 式) 中第三项 R_{12} , 则:

$$H = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_p^M \frac{Z_p}{r_{ip}} + V^{\text{HF}} \quad (2.4)$$

这就是有名的 Hartree—Fock 中心势场近似, 早期的 HF 方程使用微分方程的严格数值解。直至 1951 年, Rothaan 撰文表明, Hartree—Fock 方程可以用迭代的方法求解。即体系的轨道和其它性质的物理观测量可以通过步步靠近的反复迭代方法获得。这就是通常普遍采用的自洽场方法 (self-consistent-field, SCF)。因此, Hartree—Fock—Rothaan 近似又称为自洽场理论。

在 SCF(self-consistent-field) 中心势场中, 电子都是相对独立存在的, 它存在除它之外的其它电子的平均势场中, 应用这种势场近似理论, 电子相关没有得到描述。然而, 电子之间的相关效应是客观存在的, 并且深刻地影响着体系的化学物理的各项性质。因此, 精确预测体系的性质, 考虑电子相关也十分重要。从头算分子轨道量子方法中, 一般采用两种重要的方法来弥补绝大部分的电子相关能 (correlation energy)。它们分别是: 一是变分法 (variational method); 二是微扰理论方法 (perturbation theory)。变分法认为体系的精确解是其分立解的线性组合, 而微扰理论认为可以将体

系问题分成可精确求解部分和难以得到的分析解的微扰部分。

2.3 变分方法和微扰理论简介

一个涉及多电子结构的量子力学问题的完全处理，等价于相应的 schrodinger 方程的完全解。借助偏微分方程的数学处理直接求解，只对单电子体系实际可行，而对于多电子体系，求解往往通过变分法。这种方法就其完备形式完全等价于微分方程，它有很多优点，适合于找近似波函数。

定态 schrodinger 方程解出能量的本征值，亦就是若 Ψ 是薛定谔方程 $H \Psi = E \Psi$ 的解，则对于任意的微小变化 $\delta \Psi$ 有：

$$\delta \epsilon = \delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0 \quad (2.5)$$

若把这种标准应用于一个完全可变函数 Ψ （具有适当的）将得到哈密顿量 H 的所有的波函数。在量子力学的近似方法中，变分法的巨大的优越性在于它可用于不完全可变的波函数，来得到正确的波函数的近似解。因此，在一种特殊类型的计算中，仅有的可变性是有限个数值参量（ $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ ）的变化，即

$\Psi = \Phi(C_1, C_2, C_3, \dots, C_n)$ ，则根据(2.5)式能量估算将是这些参量的函数， $\epsilon(C_1, C_2, C_3, \dots, C_n)$ ，而能量 ϵ 定态满足：

$$\delta \epsilon(C_1, C_2, C_3, \dots, C_n) = (\partial \epsilon / \partial C_1) \delta C_1 + (\partial \epsilon / \partial C_2) \delta C_2 + \dots = 0 \quad (2.6)$$

通过求解这些代数方程，可以得到定态能量 ϵ_i 和波函数 Ψ_i 的近似值。当变分函数 Ψ 的可变性增加（例如，增加可调的参量数目）所计算的能量和波函数更接近于真实值。根据变分原理，从任意不完全的变分函数计算的最低能量，代表体系基态能量的上限。

变分法的一个很寻常的用途，是用固定函数 $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \dots$ 的线性组合：

$$\Psi(C_1, C_2, C_3, \dots, C_n) = C_1 \Phi_1 + C_2 \Phi_2 + C_3 \Phi_3 + \dots \quad (2.7)$$

函数 Φ_i 常称为基或基函数（原子轨道），若基函数是线性无关的（亦即没有一个可写成其它各个的线性组合），则变分法直接推导得一组近似能量和近似波函数。变分法是用分子轨道理论系统计算近似电子波函数的基础。

第二种近似方法是微扰理论。假如体系的波动方程为：

$$H_k \Psi_k = E_k \Psi_k \quad (2.8)$$

前面提及它是不能对多电子体系精确求解的。对于定态的上述 schrodinger 方程，如果在 hamilton 算符 H_k 中忽略某些次要的项就得 H^0 ，而 H^0 的波动方程则是可以精确求解的，即：

$$H^0 \Psi^0 = E^0 \Psi^0 \quad (2.9)$$

我们把上式称为无微扰体系（unperturbed system）的波动方程，而 2.8 式则为微扰体系的 schrodinger 方程。如果我们假定把微扰体系的 H 可按照某个参量 λ 的幂级数展开，即：

$$H = H^0 + \lambda^1 H^1 + \lambda^2 H^2 + \lambda^3 H^3 + \dots \quad (2.10)$$

上式的第一项式未微扰的基本项,起绝大部分的贡献作用,其余项式只有很少的贡献作用。

对于大多数多电子体系,其 schrodinger 方程是难以精确求解,但是通过考察就会发现,有某个简单可解的体系与其真实的难解体系非常接近。假如这个简单体系的波函数和能量是已知,则可以调节它们,使它们向真实的波函数和能量方向变动。如果真实体系与假设的简单体系非常近似,则需变动的能量非常小,从而对于它们的波函数形式来说,这只不过是一种微扰。微扰理论指出,应当以 $\Psi^0 + C^1 \Psi^1 + C^2 \Psi^2 + C^3 \Psi^3 + \dots$ 来修正简单体系的波函数 Ψ 。应当指出,微扰理论的方法可以自动产生真实波函数的形式,因为这种混合方法使波函数产生正确的畸变,这与变分法给出的近似波函数不同,变分法得到的最终结果取决于最初对可塑性很大的试探函数的猜测。微扰引起的能量变化也可以计算出来。基于 moller-plesset 公式的微扰理论,如 MP、MP2、MP3、MP4、MP5 方法是当前普遍使用的量子程序的从头算法。它的计算值和真实值一般吻合较好,但是,它的计算量随着体系电子数的 5 次方成正比,因而难以对大体系进行计算。

2.4 密度泛函理论 (Density Functional Theory)

密度泛函理论(DFT)^[4,5,6,7]最初源于 20 世纪 20 年代的量子机理的研究,特别是 Thomas-fermi-Dirac 模型,以及后来 50 年代 Slater 在量子化学方面的基础工作。它是利用普通的电子密度函数来描述体系的性质和对电子相关能的修正。

密度泛函理论是目前广泛采用的量子化学计算方法,主要优点有:(1)它考虑了绝大部分电子相关能,相对于 Hartree-Fock 方法精确;(2)相对于高精度的从头算法,如组态相互作用(CISD),微扰理论(perturbation theory)等方法来说,它计算量少,要求计算机的存储容量小,容易实现程序化,对大体系能进行有效计算。但必须指出的是,它对激发态和带电体系的计算结果与实验值相差较大。因此,对待其计算结果应该小心。正如我们后面指出的,我们对带正电阳离子 Ge_3H_3^+ 的基态能量进行预测,发现 MP2 的结果和以前报道的密度泛函理论 B3LYP 结果顺序相反,而我们的 MP2 的预测结果与实验值非常吻合。

1964 年 Hohenberg 和 kohn 提出:体系基态的电子分布完全决定体系的性质,这就是现代密度泛函理论的基础。DFT 采用电子密度来描述体系的性质,这和用波函数来描述是不一样的,电子密度是三维空间的变量函数。如果能表达出空间的电子密度函数,那么计算体系性质就能实现。实际上,到目前都无法找到这种函数,而只能采取经验的交换—相关函数。1965 年,由 kohn 和 sham 提出了 kohn-sham 方程,从而建立了 kohn-sham 密度泛函理论(KS-DFT)。体系的能量泛函可以写作:

$$E_{ks} = V + \langle hp \rangle - 1/2 \langle PJ(p) \rangle + E_x(p) + E_c(p) \quad (2.11)$$

其中 V ——核-核排斥能;

P ——密度矩阵, 决定体系的电子密度分布 $\rho(r)$;

$\langle hp \rangle$ ——单电子能量 (动能与势能);

$-1/2 \langle PJ(p) \rangle$ ——电子的经典的库仑排斥能;

$E_x(p)$ ——交换能量泛函;

$E_c(p)$ ——相关能量泛函。

DFT 理论证明, 当体系的电子密度分布为基态的电子密度分布时, 体系的能量处于极小, 且等于基态能量。将体系的电子密度分布写成 $\rho(r) = \sum |\Psi_i(r)|^2$, 其中 Ψ_i 为单电子波函数。将 $\Psi_i(r)$ 代入 (2.11) 式求变分极小值, 可以得到 kohn-sham 方程:

$$(-\nabla^2 + V_{ks}(\rho(r))) \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (2.12)$$

$$\text{其中 } V_{ks} = V_{(r)} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \left[\frac{\delta E_x(p)}{\delta \rho(r)} \right]$$

上式中, 电子密度从正交归一的分子轨道单一 Slater 行列式得来的, 而相关函数 E_c 与交换函数 E_x 采用经验式, 不同的 DFT 方法采用不同的交换——相关函数。人们在使用密度泛函方法时一般选择杂化 (hybrid functional) 的密度泛函方法, 如 B3LYP、B1LYP、B3P86、B3PW91。杂化的密度泛函的交换-相关函数是由 hartree-fock 交换能和密度泛函交换-相关能函数线性组合而成。Becke3LYP 的交换-相关能 (Exchange-Correlation) 函数可以表示如下:

$$E_{xc} = A * E_x^{\text{Slater}} + (1-A) * E_x^{\text{HF}} + B * E_x^{\text{Becke}} + C * E_{cLYP} + (1-C) * E_{cVWN} \quad (2.13)$$

其中 A、B、C 就是 Becke 提出的三个参数。上式中, 前三项为交换能的线性组合, 后两项为相关能的线性组合。其中 Lee-Yang-Parr 三人提出的相关能函数 (包括定域和非定域的贡献) 表示为:

$$E_c = -\alpha \int \frac{4}{1+d\rho^{-1/b}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} - ab \int \omega \{ \rho_\alpha \rho_\beta [2^{1/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + (\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta) |\Delta p|^2 - (\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\Delta \rho_\beta|^2) - \frac{\delta-11}{9} (\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_{\alpha\beta}}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2) - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + (\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\alpha^2) |\nabla \rho_\beta|^2 + (\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2) |\nabla \rho_\alpha|^2 \}$$

$$\text{其中 } \omega = \frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{1+d\rho^{-1/3}} \rho^{-1/3}, \delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1+d\rho^{-1/3}}, C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}, \quad (2.14)$$

$a=0.04918, b=0.132, c=0.533, d=0.349$ 。

2.5 Gaussian98 程序简介

量子化学原理只有实现程序化,并借助功能日益强大的计算机才能成为普通化学工作者的有用工具。历经 Gaussian70、76、80、82、86、88、90、92、Gaussian94 发展与完善,Gaussian 公司于 1998 年推出的最新版本 Gaussian98^[6]是目前国际上公认的,功能最强大、结果最权威、使用最广泛的量子化学程序库。它能方便快捷地应用于 Unix, Window 及 NT 等计算机平台,它界面友好,还配备了 GaussView 图形输入输出软件。由于计算机的飞速发展,使得量子化学程序就像使用“黑箱”一样简单,从而使得 Gaussian98 程序广泛应用于凝聚态物理、生物、材料、化学等研究领域;应用量子理论计算已不再是理论家的专利,它也是现代的实验工作者一个不可缺少的工具。

2.5.1 Gaussian98 的主要功能

Gaussian98 程序主要用来预测分子的结构和化学物理性质。它的主要功能有:

- 1: 分子能量与结构
- 2: 过渡态的能量与结构
- 3: 振动频率
- 4: 红外与拉曼光谱
- 5: 热化学性质
- 6: 键能与反应活化能
- 7: 反应途径的计算
- 8: 分子轨道分析,
- 9: 原子电荷
- 10: 多极矩的计算
- 11: 核磁屏蔽张量和磁化率
- 12: 振动圆二色强度
- 13: 电子亲和势和电离势
- 14: 极化率和高级极化率
- 15: 静电势和电子密度

Gaussian98 程序能广泛用于汽相和溶液中孤立分子的基态和过渡态的研究,它是探索取代效应、反应机理、势能表面及激发能的强大工具。

2.5.2 结构优化 频率分析 集居分析

结构优化 (Geometry optimization) 是按照一定的算法, 使分子中各原子所受的力相互平衡, 该分子结构对应于分子势能表面的一个驻点。结构优化是研究结构获取结构参数的必须手段, 也是研究分子其它化学物理性质的基础。Gaussian98 程序首先根据分子的基本参数 (原子的笛卡儿坐标、净电荷、多重度、对称性等) 进行自洽场迭代运算, 步步寻找和初始输入点靠近的分子势能表面极小点。一旦原子的最大位移和所受到的最大力等项达到收敛标准, 优化结束, 并给出优化参数。上面提到的势能表面, 是指反映分子势能及分子所受到力的表面。在势能表面上特殊的位置有: 全域能量最大点、全域能量最小点、局域极大点、局域极小点和马鞍点。优化的目标一般是寻找全域能量最小点 (global minimum), 它是分子势能表面上最深的点, 对应于最稳定的分子结构。

判断分子结构在势能面上对应点的属性, 主要根据分子的总能量及其红外振动分析。如果总能量最低, 又没有虚频, 说明该分子构型就处在最稳定的能量最低点。

红外振动分析是势能对分子中原子坐标的二阶微分。能量最小点和局域极小点的红外中都没有虚频。而马鞍点则有虚频, 有几个虚频暗示是几级鞍点。

计算时, 首先输入计算方法、计算任务的关键词 (如 FULL OPTIMIZATION、FREQUENCY、POP=REG、NMR=GIAO 等), 以及分子的相关信息 (电荷, 多重度、原子坐标等)。

作为示例, 下面给出 D_{3H} 对称性的 $Ge_3H_3^+$ 结构优化、 $Si_3H_3^+$ 的频率分析及其它性质的计算过程输出与输入文件:

A: 结构优化

```
mp2(full)/6-311+G(d) fopt freq pop=reg    方法水平及计算任务。
Ge3H3+ -D3H-Structtrue-and frequency-mp2    计算体系特征注释。
1, 1
```

下面是体系的原子的内坐标

Ge						
Ge	1	2.23				
Ge	2	2.23	1	60.		
H	1	1.55	2	150.	3	180. 0
H	2	1.55	3	150.	1	180. 0
H	3	1.55	1	150.	2	180. 0

原子的内坐标包括相对键长、键角以及二面角。

它对应的标准笛卡儿坐标为:

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	32	0	0.000000	1.287491	0.000000
2	32	0	1.115000	-0.643746	0.000000
3	32	0	-1.115000	-0.643746	0.000000
4	1	0	0.000000	2.837491	0.000000
5	1	0	2.457339	-1.418746	0.000000
6	1	0	-2.457339	-1.418746	0.000000

接着, 程序进行 Self-consistent-field 计算, 一旦收敛成功, 则显示收敛情况,

	Item	Value	Threshold	Converged?
原子所受最大力	Maximum Force	0.000003	0.000450	YES
原子所受最大力均方根	RMS Force	0.000001	0.000300	YES
原子最大位移	Maximum Displacement	0.000017	0.001800	YES
原子最大位移均方根RMS	Displacement	0.000007	0.001200	YES
Predicted change in Energy=-7.615101D-11				

通过GaussView 图形输出 $\text{Ge}_3\text{H}_3^+(\text{D}_{3h})$ 的优化结构如下:

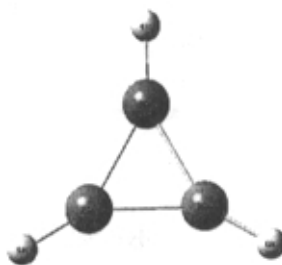


Fig.2.1 the optimized structure of $\text{Ge}_3\text{H}_3^+(\text{D}_{3h})$

Optimization completed.

-- Stationary point found. 优化结束, 并给出分子结构的优化参数 (键长、键角, 二面角等) 如下:

! Optimized Parameters !				
! (Angstroms and Degrees) !				

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!

! R1	R(1,2)	2.3284	-DE/DX = 0.	!
! R2	R(1,3)	2.3284	-DE/DX = 0.	!
! R3	R(1,4)	1.5317	-DE/DX = 0.	!
! R4	R(2,3)	2.3284	-DE/DX = 0.	!
! R5	R(2,5)	1.5317	-DE/DX = 0.	!
! R6	R(3,6)	1.5317	-DE/DX = 0.	!
! A1	L(2,1,4,-2,-1)	150.	-DE/DX = 0.	!
! A2	L(3,1,4,-2,-1)	210.	-DE/DX = 0.	!
! A3	L(1,2,5,-2,-1)	210.	-DE/DX = 0.	!
! A4	L(3,2,5,-2,-1)	150.	-DE/DX = 0.	!
! A5	L(1,3,6,-2,-1)	150.	-DE/DX = 0.	!
! A6	L(2,3,6,-2,-1)	210.	-DE/DX = 0.	!
! A7	L(2,1,4,-1,-2)	180.	-DE/DX = 0.	!
! A8	L(3,1,4,-3,-2)	180.	-DE/DX = 0.	!
! A9	L(1,2,5,-1,-2)	180.	-DE/DX = 0.	!
! A10	L(3,2,5,-3,-2)	180.	-DE/DX = 0.	!
! A11	L(1,3,6,-3,-2)	180.	-DE/DX = 0.	!
! A12	L(2,3,6,-3,-2)	180.	-DE/DX = 0.	!

B: 频率分析

D_{3h} Si₃H₃' (B3LYP/6-311G(D)-Freq) 的所有振动频率都是很大的正数, 不存在任何虚频 (imaginary frequency) 是一直正的极小点, 事实上, 它也是整个势能面上的能量最低点, 因而对应的是最优结构。计算振动常数, 红外振动强度如下: Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities (A⁴/AMU), Raman depolarization ratios, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A) and normal coordinates:

		1			2			3		
		A2"			A2'			E"		
Frequencies --		345.4726			403.2251			410.4441		
Red. masses --		1.0428			1.1709			1.1709		
Frc consts --		0.0733			0.1122			0.1162		
IR Inten --		1.8901			0.0000			0.0000		
Raman Activ --		0.0000			0.0000			0.0000		
Depolar --		0.0000			0.0000			0.0000		
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
1 14	0.00	0.00	0.02	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	
2 14	0.00	0.00	0.02	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	
3 14	0.00	0.00	0.02	0.02	-0.04	0.00	0.00	0.00	-0.06	
4 1	0.00	0.00	-0.58	0.58	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.53	
5 1	0.00	0.00	-0.58	-0.29	-0.50	0.00	0.00	0.00	-0.27	
6 1	0.00	0.00	-0.58	-0.29	0.50	0.00	0.00	0.00	0.80	
		4			5			6		
		E"			E'			E'		
Frequencies --		410.4441			455.0866			455.0866		
Red. masses --		1.1709			4.4957			4.4957		
Frc consts --		0.1162			0.5486			0.5486		
IR Inten --		0.0000			10.1115			10.1115		
Raman Activ --		0.0000			0.0000			0.0000		
Depolar --		0.0000			0.0000			0.0000		
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
1 14	0.00	0.00	0.05	0.13	-0.16	0.00	0.15	0.15	0.00	
2 14	0.00	0.00	-0.06	0.06	0.19	0.00	-0.20	0.07	0.00	
3 14	0.00	0.00	0.01	-0.21	-0.05	0.00	0.04	-0.20	0.00	
4 1	0.00	0.00	-0.62	0.49	-0.17	0.00	0.53	0.15	0.00	
5 1	0.00	0.00	0.77	0.31	0.64	0.00	-0.27	-0.03	0.00	
6 1	0.00	0.00	-0.15	-0.29	0.08	0.00	0.29	-0.64	0.00	
		7			8			9		
		A1'			E'			E'		
Frequencies --		604.5061			644.4471			644.4471		
Red. masses --		12.9223			1.2399			1.2399		
Frc consts --		2.7822			0.3034			0.3034		
IR Inten --		0.0000			0.7808			0.7810		
Raman Activ --		0.0000			0.0000			0.0000		
Depolar --		0.0000			0.0000			0.0000		

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	14	0.00	0.38	0.00	0.04	-0.03	0.00	-0.05	-0.02	0.00
2	14	0.33	-0.19	0.00	0.03	0.06	0.00	0.03	-0.01	0.00
3	14	-0.33	-0.19	0.00	-0.04	0.01	0.00	-0.02	0.06	0.00
4	1	0.00	0.43	0.00	-0.47	-0.03	0.00	0.67	-0.02	0.00
5	1	0.37	-0.22	0.00	-0.41	-0.70	0.00	-0.01	-0.08	0.00
6	1	-0.37	-0.22	0.00	0.15	-0.31	0.00	0.38	-0.63	0.00
		10			11			12		
		E'			E'			A1'		
Frequencies --		2232.8896			2232.8896			2237.3816		
Red. masses --		1.0438			1.0438			1.0520		
Frc consts --		3.0664			3.0664			3.1027		
IR Inten --		11.0543			11.0542			0.0000		
Raman Activ --		0.0000			0.0000			0.0000		
Depolar --		0.0000			0.0000			0.0000		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	14	0.00	0.02	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	-0.02	0.00
2	14	0.01	0.00	0.00	0.03	-0.01	0.00	-0.02	0.01	0.00
3	14	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00
4	1	0.00	-0.58	0.00	0.00	0.57	0.00	0.00	0.58	0.00
5	1	-0.18	0.10	0.00	-0.68	0.40	0.00	0.50	-0.29	0.00
6	1	-0.68	-0.39	0.00	-0.19	-0.10	0.00	-0.50	-0.29	0.00

C: 集居分析

我们还可以从后面的自洽场密度的集居分析中可以获得分子轨道的对称性、能级，以及原子重叠布居分析，原子净电布居分析：下面是 $\text{Ge}_3\text{H}_3^+(\text{D}_{3h})$ 的分子轨道分析：

分子轨道对称性 (Orbital Symmetries) :

Occupied (A1') (E') (E') (E') (E') (A1') (E'') (E'') (A2'')

(A2') (E') (E') (E') (E') (A1') (A1') (E') (E')

(A2'') (E'') (E'') (A1') (E') (E') (E') (E') (A2')

(A1') (E') (E') (A2'') (E'') (E'') (A1') (A1'') (E')

(E') (E'') (E'') (E') (E') (A2') (A1') (E') (E')

(A1') (E') (E') (A2'')

Virtual (E'') (E'') (E') (E') (A1') (A2'') (A1') (A2') (E')

(E') (E') (E') (E'') (E'') (E') (E') (A1') (A2')

The electronic state is 1-A1'

分子轨道能级:

```
Alpha occ. eigenvalues -- -405.45465 -405.45465 -405.45465 -52.36210 -52.36210
Alpha occ. eigenvalues -- -52.36209 -46.45120 -46.45120 -46.45120 -46.45002
Alpha occ. eigenvalues -- -46.45002 -46.45002 -46.44885 -46.44885 -46.44885
Alpha occ. eigenvalues -- -7.40564 -7.40553 -7.40553 -5.38220 -5.38203
Alpha occ. eigenvalues -- -5.38203 -5.38039 -5.37972 -5.37972 -5.37924
Alpha occ. eigenvalues -- -5.37924 -5.37907 -1.85732 -1.85367 -1.85367
Alpha occ. eigenvalues -- -1.85248 -1.85113 -1.85113 -1.85090 -1.84784
Alpha occ. eigenvalues -- -1.84724 -1.84724 -1.84642 -1.84642 -1.84319
Alpha occ. eigenvalues -- -1.84319 -1.83874 -0.99436 -0.81921 -0.81921
Alpha occ. eigenvalues -- -0.71279 -0.55264 -0.55264 -0.49045
Alpha virt. eigenvalues -- -0.14657 -0.14657 -0.11509 -0.11509 -0.08877
Alpha virt. eigenvalues -- -0.05613 -0.05492 -0.05218 -0.04547 -0.04547
Alpha virt. eigenvalues -- -0.03733 -0.03733 -0.02191 -0.02191 0.00385
Alpha virt. eigenvalues -- 0.00385 0.00837 0.01273 0.10569 0.10569
Alpha virt. eigenvalues -- 0.10633 0.13795 0.14327 0.14327 0.19531
Alpha virt. eigenvalues -- 0.19531 0.21812 0.24247 0.24960 0.24960
Alpha virt. eigenvalues -- 0.25482 0.27563 0.27563 0.33074 0.37987
Alpha virt. eigenvalues -- 0.37987 0.41559 0.42246 0.42246 0.48037
```

原子净电荷:

```
1 Ge 0.333333
2 Ge 0.333333
3 Ge 0.333333
4 H 0.000000
5 H 0.000000
6 H 0.000000
```

D:分子轨道系数及图形

如果在任务栏中加入关键词POP=REG, 则可以获得分子轨道的系数及组成情况: 下面是 Ge_3H_3^+ 的最高价轨道前后五个分子轨道的性质:

Molecular Orbital Coefficients

		45	46	47	48	49
		(E')--O	(A1')--O	(E')--O	(E')--O	(A2'')--O
EIGENVALUES	--	-0.81921	-0.71279	-0.55264	-0.55264	-0.49045
1 1	Ge 1S	0.00000	-0.00061	-0.00344	0.00000	0.00000
2	2S	0.00000	-0.00192	-0.01082	0.00000	0.00000
3	3S	0.00000	0.00447	0.02502	0.00000	0.00000
4	4S	0.00000	0.00666	0.03837	0.00000	0.00000

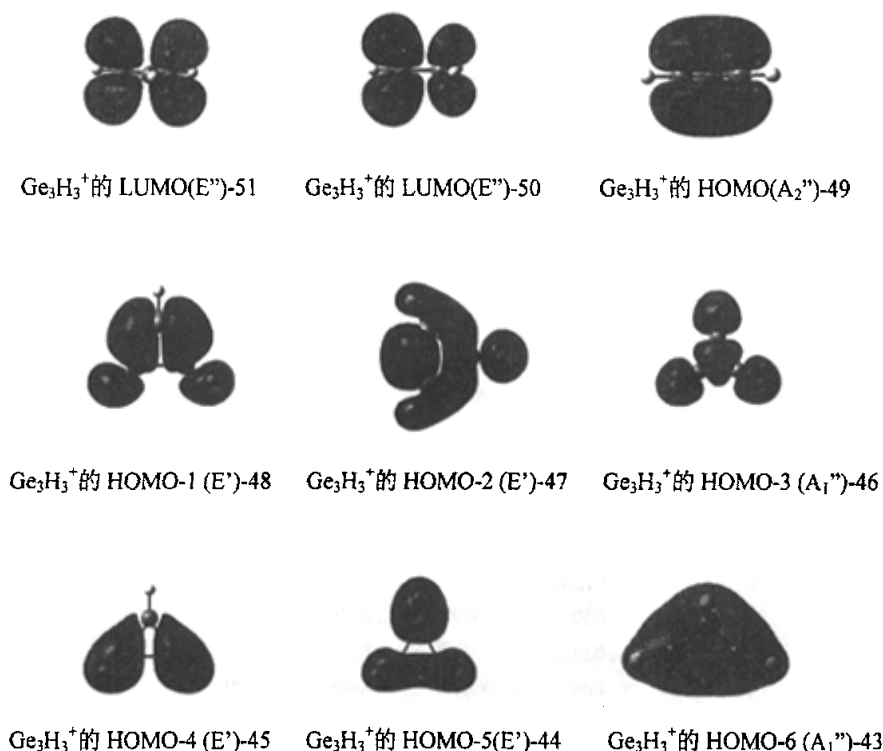
5	5S	0.00000	-0.00931	-0.05493	0.00000	0.00000
6	6S	0.00000	-0.02005	-0.10835	0.00000	0.00000
7	7S	0.00000	0.03927	0.18638	0.00000	0.00000
8	8S	0.00000	0.03261	0.20712	0.00000	0.00000
9	9PX	0.00177	0.00000	0.00000	0.00699	0.00000
10	9PY	0.00000	0.00581	-0.00481	0.00000	0.00000
11	9PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00574
12	10PX	0.01388	0.00000	0.00000	0.05465	0.00000
13	10PY	0.00000	0.04531	-0.03757	0.00000	0.00000
14	10PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.04493
15	11PX	-0.03512	0.00000	0.00000	-0.13868	0.00000
16	11PY	0.00000	-0.11383	0.09527	0.00000	0.00000
17	11PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.11426
18	12PX	-0.01076	0.00000	0.00000	-0.04711	0.00000
19	12PY	0.00000	-0.04405	0.03435	0.00000	0.00000
20	12PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.03695
21	13PX	0.03947	0.00000	0.00000	0.18829	0.00000
22	13PY	0.00000	0.17487	-0.13429	0.00000	0.00000
23	13PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.14066
24	14PX	0.05231	0.00000	0.00000	0.25491	0.00000
25	14PY	0.00000	0.15256	-0.18634	0.00000	0.00000
26	14PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.25099
27	15PX	-0.00100	0.00000	0.00000	0.09281	0.00000
28	15PY	0.00000	0.03300	-0.07668	0.00000	0.00000
29	15PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.12217
30	16D 0	0.00000	0.00348	-0.01048	0.00000	0.00000
31	16D+1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
32	16D-1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.03613
33	16D+2	0.00000	0.01223	-0.04485	0.00000	0.00000
34	16D-2	0.02458	0.00000	0.00000	0.05393	0.00000
35	17D 0	0.00000	0.00012	-0.00041	0.00000	0.00000
36	17D+1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
37	17D-1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00582
38	17D+2	0.00000	-0.00086	-0.00347	0.00000	0.00000
39	17D-2	0.00418	0.00000	0.00000	0.00270	0.00000
40	18S	0.00000	-0.00290	0.05980	0.00000	0.00000
41	18PX	0.01583	0.00000	0.00000	-0.01748	0.00000
42	18PY	0.00000	-0.00122	-0.00489	0.00000	0.00000
43	18PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00847

44	19D 0	0.00000	-0.00792	0.00730	0.00000	0.00000
45	19D+1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
46	19D-1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.06419
47	19D+2	0.00000	-0.01691	0.05038	0.00000	0.00000
48	19D-2	-0.01531	0.00000	0.00000	-0.06115	0.00000
49 2	Ge 1S	-0.00720	-0.00061	0.00172	-0.00298	0.00000
50	2S	-0.02263	-0.00192	0.00541	-0.00937	0.00000
51	3S	0.05247	0.00447	-0.01251	0.02167	0.00000
52	4S	0.07893	0.00666	-0.01919	0.03323	0.00000
53	5S	-0.11056	-0.00931	0.02747	-0.04757	0.00000
54	6S	-0.22621	-0.02005	0.05418	-0.09384	0.00000
55	7S	0.38670	0.03927	-0.09319	0.16141	0.00000
56	8S	0.26562	0.03261	-0.10356	0.17937	0.00000
57	9PX	0.00296	0.00503	0.00511	-0.00186	0.00000
58	9PY	-0.00068	-0.00290	0.00404	0.00511	0.00000
59	9PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00574
60	10PX	0.02306	0.03924	0.03993	-0.01451	0.00000
61	10PY	-0.00530	-0.02265	0.03160	0.03993	0.00000
62	10PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.04493
63	11PX	-0.05776	-0.09858	-0.10130	0.03678	0.00000
64	11PY	0.01307	0.05692	-0.08020	-0.10130	0.00000
65	11PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.11426
66	12PX	-0.02292	-0.03815	-0.03527	0.01398	0.00000
67	12PY	0.00702	0.02202	-0.02675	-0.03527	0.00000
68	12PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.03695
69	13PX	0.09537	0.15144	0.13968	-0.05364	0.00000
70	13PY	-0.03227	-0.08744	0.10765	0.13968	0.00000
71	13PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.14066
72	14PX	0.04230	0.13212	0.19107	-0.07603	0.00000
73	14PY	0.00578	-0.07628	0.14460	0.19107	0.00000
74	14PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.25099
75	15PX	-0.01090	0.02858	0.07339	-0.03431	0.00000
76	15PY	0.00572	-0.01650	0.05044	0.07339	0.00000
77	15PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.12217
78	16D 0	0.01606	0.00348	0.00524	-0.00908	0.00000
79	16D+1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.03129
80	16D-1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.01806
81	16D+2	-0.00274	-0.00611	0.02924	0.04277	0.00000
82	16D-2	0.02933	0.01059	0.04277	-0.02015	0.00000

83	17D 0	0.00226	0.00012	0.00020	-0.00035	0.00000
84	17D+1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00504
85	17D-1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00291
86	17D+2	-0.00005	0.00043	0.00116	0.00267	0.00000
87	17D-2	0.00427	-0.00074	0.00267	-0.00193	0.00000
88	18S	-0.13229	-0.00290	-0.02990	0.05179	0.00000
89	18PX	0.03752	-0.00106	-0.00545	-0.00803	0.00000
90	18PY	-0.01252	0.00061	-0.01433	-0.00545	0.00000
91	18PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00847
92	19D 0	-0.03439	-0.00792	-0.00365	0.00632	0.00000
93	19D+1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.05559
94	19D-1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.03210
95	19D+2	0.01929	0.00846	-0.03327	-0.04830	0.00000
96	19D-2	-0.04873	-0.01464	-0.04830	0.02250	0.00000
97 3	Ge 1S	0.00720	-0.00061	0.00172	0.00298	0.00000
98	2S	0.02263	-0.00192	0.00541	0.00937	0.00000
99	3S	-0.05247	0.00447	-0.01251	-0.02167	0.00000
100	4S	-0.07893	0.00666	-0.01919	-0.03323	0.00000
101	5S	0.11056	-0.00931	0.02747	0.04757	0.00000
102	6S	0.22621	-0.02005	0.05418	0.09384	0.00000
103	7S	-0.38670	0.03927	-0.09319	-0.16141	0.00000
104	8S	-0.26562	0.03261	-0.10356	-0.17937	0.00000
105	9PX	0.00296	-0.00503	-0.00511	-0.00186	0.00000
106	9PY	0.00068	-0.00290	0.00404	-0.00511	0.00000
107	9PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00574
108	10PX	0.02306	-0.03924	-0.03993	-0.01451	0.00000
109	10PY	0.00530	-0.02265	0.03160	-0.03993	0.00000
110	10PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.04493
111	11PX	-0.05776	0.09858	0.10130	0.03678	0.00000
112	11PY	-0.01307	0.05692	-0.08020	0.10130	0.00000
113	11PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.11426
114	12PX	-0.02292	0.03815	0.03527	0.01398	0.00000
115	12PY	-0.00702	0.02202	-0.02675	0.03527	0.00000
116	12PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.03695
117	13PX	0.09537	-0.15144	-0.13968	-0.05364	0.00000
118	13PY	0.03227	-0.08744	0.10765	-0.13968	0.00000
119	13PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.14066
120	14PX	0.04230	-0.13212	-0.19107	-0.07603	0.00000
121	14PY	-0.00578	-0.07628	0.14460	-0.19107	0.00000

122	14PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.25099
123	15PX	-0.01090	-0.02858	-0.07339	-0.03431	0.00000
124	15PY	-0.00572	-0.01650	0.05044	-0.07339	0.00000
125	15PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.12217
126	16D 0	-0.01606	0.00348	0.00524	0.00908	0.00000
127	16D+1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.03129
128	16D-1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.01806
129	16D+2	0.00274	-0.00611	0.02924	-0.04277	0.00000
130	16D-2	0.02933	-0.01059	-0.04277	-0.02015	0.00000
131	17D 0	-0.00226	0.00012	0.00020	0.00035	0.00000
132	17D+1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00504
133	17D-1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00291
134	17D+2	0.00005	0.00043	0.00116	-0.00267	0.00000
135	17D-2	0.00427	0.00074	-0.00267	-0.00193	0.00000
136	18S	0.13229	-0.00290	-0.02990	-0.05179	0.00000
137	18PX	0.03752	0.00106	0.00545	-0.00803	0.00000
138	18PY	0.01252	0.00061	-0.01433	0.00545	0.00000
139	18PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00847
140	19D 0	0.03439	-0.00792	-0.00365	-0.00632	0.00000
141	19D+1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.05559
142	19D-1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.03210
143	19D+2	-0.01929	0.00846	-0.03327	0.04830	0.00000
144	19D-2	-0.04873	0.01464	0.04830	0.02250	0.00000
145 4	H 1S	0.00000	0.09693	-0.08332	0.00000	0.00000
146	2S	0.00000	0.17162	-0.14632	0.00000	0.00000
147	3S	0.00000	0.06598	-0.10417	0.00000	0.00000
148 5	H 1S	0.10019	0.09693	0.04166	-0.07216	0.00000
149	2S	0.15042	0.17162	0.07316	-0.12672	0.00000
150	3S	0.05343	0.06598	0.05209	-0.09022	0.00000
151 6	H 1S	-0.10019	0.09693	0.04166	0.07216	0.00000
152	2S	-0.15042	0.17162	0.07316	0.12672	0.00000
153	3S	-0.05343	0.06598	0.05209	0.09022	0.00000

分子价轨道图形the picture of valence orbitals of $\text{Ge}_3\text{H}_3^+(\text{D3H})$:

Fig.2.2 the picture of valence orbitals of Ge₃H₃⁺(D_{3h})

从分子轨道系数组成及其对称性可以更好的理解分子的键合情况。从分子的标准位置不难发现，分子 Ge₃H₃⁺处在 X-Y 平面上，与 Z 轴方向垂直。而最高占有轨道 HOMO 有一个非常明显的特点，在 X-Y 方向的原子轨道的组成系数都为为零，在垂直这个平面的 Z 轴方向上，三个 Ge 原子的原子轨道 P_z 的组成系数都是非零的，而且具有一致的 (X-Y 平面) 面对称性，即分子平面是这个分子轨道的节面。这明显是一个典型的 π 分子轨道，三个外围的氢原子对这个轨道贡献为零。同样不难发现，其它价轨道都是在分子平面上的，它们是 σ 键或孤对的非键电子轨道。最低空轨道 LUMO 在分子平面上的组合的分子轨道系数为零，在垂直分子平面的 P_z (又是 Ge 原子的，氢没有贡献) 原子轨道系数都是非零的，而它们的对称性是相互抵消的，这明显是一个反键 π 分子轨道。分子轨道图上更加直观显示分子轨道的特征。

2.6. 核磁屏蔽张量的计算:

核磁位移谱 (NMR) 是一种目前最可靠的检测分子结构的实验手段，它可以和 X-射线相媲美。化合物的芳香性是可以核磁实验来检测与验证的，因为芳香性化合物具有异

常的核磁性质(如核磁磁化率增量,化学位移的异常变化,磁场磁化率的各向异性增大等);有趣的是,它们的相对变化是可以通过量子机理程序 Gaussian98 实现计算。本文为了计算半导体团簇模型化合物中原子和虚拟原子的核独立化学位移 NICS^[9-15] (Nucleus-Independent-Chemical-Shifts 虚拟原子的坐标可以选择任何位置,但一般选在环状分子的对称中心或对称中心轴上)值,按照实际值取计算值的相反数约定,若实际值 NICS<0,则表明模型分子存在抗磁环流,它具有芳香性,若实际值 NICS>0,则分子存在顺磁环流,表明分子具有反芳香性。我们在 DFT-B3LYP/6-311+G(3df) NMR=GIAO (Gauge-Independant Atomic Orbital (GIAO) method) 等理论水平上,计算了半导体芳香环中心位置的 NICS 值(见第四章),下面是计算模型分子 Ge_3H_3^+ 化学位移的输出结果: Calculating GIAO^[16-18] nuclear magnetic shielding tensors.

SCF GIAO Magnetic shielding tensor (ppm):

```

1 Ge   Isotropic =   798.6663   Anisotropy =   831.7669
   XX=   127.0600   YX=         0.0000   ZX=         0.0000
   XY=         0.0000   YY=   915.7614   ZY=         0.0000
   XZ=         0.0000   YZ=         0.0000   ZZ=  1353.1776
   Eigenvalues:   127.0600   915.7614   1353.1776

2 Ge   Isotropic =   798.3333   Anisotropy =   831.1087
   XX=   718.4432   YX=  -341.5186   ZX=         0.0000
   XY=  -341.4941   YY=   324.1510   ZY=         0.0000
   XZ=         0.0000   YZ=         0.0000   ZZ=  1352.4058
   Eigenvalues:   126.9709   915.6233   1352.4058

3 Ge   Isotropic =   798.3333   Anisotropy =   831.1087
   XX=   718.4432   YX=   341.5186   ZX=         0.0000
   XY=   341.4941   YY=   324.1510   ZY=         0.0000
   XZ=         0.0000   YZ=         0.0000   ZZ=  1352.4057
   Eigenvalues:   126.9709   915.6233   1352.4057

4 H    Isotropic =    21.9599   Anisotropy =    18.3793
   XX=    13.4565   YX=         0.0000   ZX=         0.0000
   XY=         0.0000   YY=    34.2128   ZY=         0.0000
   XZ=         0.0000   YZ=         0.0000   ZZ=    18.2105
   Eigenvalues:    13.4565    18.2105    34.2128

5 H    Isotropic =    21.9685   Anisotropy =    18.3688
   XX=    29.0237   YX=   -8.9883   ZX=         0.0000
   XY=   -8.9902   YY=    18.6464   ZY=         0.0000
   XZ=         0.0000   YZ=         0.0000   ZZ=    18.2352
   Eigenvalues:    13.4559    18.2352    34.2143

6 H    Isotropic =    21.9685   Anisotropy =    18.3688
   XX=    29.0237   YX=     8.9883   ZX=         0.0000
   XY=     8.9902   YY=    18.6464   ZY=         0.0000

```

```
XZ=    0.0000  YZ=    0.0000  ZZ=    18.2352
Eigenvalues:   13.4559   18.2352   34.2143
7 Bq Isotropic =   19.0162  Anisotropy =   34.1579
XX=    41.7881  YX=    0.0000  ZX=    0.0000
XY=    0.0000  YY=    41.7837  ZY=    0.0000
XZ=    0.0000  YZ=    0.0000  ZZ=   -26.5233
Eigenvalues:  -26.5233   41.7837   41.7881
```

虚拟原子 Bq 的计算值为 **19.0162**, 实际值为 **-19.0162**, 说明环丙锆烯阳离子是芳香性环。

综上所述, Gaussian98 是一个使用方便, 结果可靠, 功能日益强大的量子机理程序库。它易学易操作, 但关键的问题是: 寻找计算体系结构与性质的合适方法及诠释计算结果。

参考文献

- [1] 徐光宪, 黎乐民, 量子化学(上) 北京, 科学出版社, 1981.
- [2] W. G. Richards, D. L. Cooper 著, 分子轨道从头算法, 王银桂等译, 科学出版社, 1987.
(AB Initio, molecular orbital calculations for chemists (second edition) clarendon Press, 1983.)
- [3] J. A. Pople, D. L. Beveridge 著, 分子轨道近似方法理论, 江元生译, 科学出版社, 1976.
(Approximate molecular orbital theory 1970.)
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, 1964.
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133, 1965.
- [6] D. R. Salahub, and M. C. Zerner. Eds. "The challenge of d and f Electrons"
(ACS, Washington, D. C., 1989)
- [7] R. G. Parr and W. Yang, "Density-functional theory of atoms and molecular"
(oxford. Univ. Press, Oxford, 1989)
- [8] Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [9] P. V. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, Hai-Jun. Jiao, and N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 6317-6318, 1996.
- [10] Y. Xie, P. R. Schreiner, H. F. Schaefer III, X. W. Li, and G. H. Robinson, *organometallics*, 17, 114-122, 1998.
- [11] X. Li, A. E. Kuznetsov, H. F. Zhang, A. I. Boldyrev, L-S. Wang, *Science*, 291, 859, 2001
- [12] X. Li, H-F. Zhang, L-S. Wang, A. E. Kuznetsov, N. A. Cannon, and A. I. Boldyrev, *Angew. Chem. Int. Eds*, 40(10), 1867-1870, 2001.
- [13] X. Li, A. E. Kuznetsov, H. F. Zhang, A. I. Boldyrev, L-S. Wang., *Science*, 2001, 291:859
- [14] X. Li, H-F. Zhang, L-S. W. A. E. Kuznetsov, N. A. Cannon, and A. I. Boldyrev., *Angew. chem. . int. ed.*, 2001, 40(10):1867-1870.

- [15] A. Sekiguchi, M. Ichinohe., *Science*, 1997, 275:60-61.
- [16] K. Wolinski, J. F. Kilton and P. Palay., " Efficient implementation of the Gauge-Independent Atomic orbitals method for NMR Chemical Shift calculations, " *J. Am. Chem. Soc.* 112, 8251, 1990.
- [17] J. L. Podds, R. Mcweeny . and A. J. Sadley, *Mol. Phys.* 41. 1419(1980).
- [18] R. Ditchfield, " Self-consistent Perturbation Theory of diamagnetism , I. A. Gauge-Invariant LCAO method for N. M. R. Chemical Shifts, " *Mol. Phys.* 27, 789, 1974.

第三章 GeSiC 三元半导体微团簇的 结构和电子性质

3.1 研究意义与进展:

在过去几十年中,人们对第十四主族元素(C, Si, Ge, Sn, Pb)的团簇研^[1-14]究投入了极大的关注,大量的理论和实验研究都集中探索它们的结构和电子性质,并已取得了可喜的进展。这些研究无论在基础研究方面还是在技术发展方面都具有十分重要的意义。然而,对不同元素团簇的研究是极不平衡的,绝大多数的研究都聚焦在轻元素团簇(如: C_n , Si_n),而对重原子团簇(Ge_n , Sn_n , Pb_n)^[13,14]则报道的极少。到目前为此,很多的小尺寸团簇已被制成与检测,其结构和某些电子性质已得到实验与理论的双重确定^[15-26]。这为进一步研究大尺寸团簇以及凝聚态物质提供了基础和十分金贵的经验和洞察视野。

众所周知,纯碳、硅、锗元素团簇的基态结构及电子性质强烈地依赖于其尺寸大小。对于纯碳小团簇来说,大量的从头算和经验算方法研究表明^[2],对于 C_n ($3 \leq n \leq 10$),当 n 为偶数时,它们一般采取环状结构,如 $n=4, 6, 8, 10$, 它们分别为 D_{2h} , D_{3h} , D_{4h} , D_{5h} 的平面单环, n 为奇数时,它们采取线性结构,如 $n=5, 7, 9$ 时,都为直线链状。当碳原子数增大时, C_n 团簇元素则形成单环或双环结构,当 $n \geq 28$ 时,则采取球状的富勒烯结构。然而,对于纯的 Si_n 、 Ge_n 的微团簇^[3,4],多种理论与实验研究表明:当 $n \leq 10$ 时,它们的基态构型几乎一样,当 $n=4$ 时为平面菱形 (D_{2h}),对于 $n=5, 6, 7$ 时,纯硅或锗微团簇,它们分别为高度对称的双角三锥、四锥、五锥三维空间构型。而 Si_8 团簇为 C_{2v} 的空间构型, Si_9 为 C_s , Si_{10} 为 C_{3v} 的三维空间结构。对于 C_n 和纯重原子 Si_n 、 Ge_n 团簇的稳定结构的最大差别为碳团簇易形成线性(一维)、单环或双环的平面结构(二维),只有当原子数较大时才形成空间构型(三维);而对于重原子硅、锗团簇来说,当原子数达到五时,基态就采取稳定的三维的笼状结构。最近, Shvartsburg^[11] 研究组通过实验与理论研究表明:当 $N=15$ 时,纯硅、锗团簇的生长路径(机理)发生分歧。令人兴奋的是,人们在不断的制成和研究小尺寸的二元半导体混合团簇 Si_nC_m , Hunsicher 及同行结合密度泛函理论方法和分子动力学模拟对混合团簇 Si_nC_m (with $n+m$ up to 8) 进行了深入的研究,并指出混合团簇同时含有组分元素团簇的性质,即这些二元团簇既有 Si_n 又有 C_m 团簇的性质。近年来,李思殿教授等,积极开展半导体团簇的多种理论研究,取得了可喜的成果。最近,他利用密度泛函理论方法 DFT-B3LYP/6-311+G(3DF), 对混合二元团簇 Si_nGe_m ^[13] (With $n+m$ up to 10) 进行研究,并指出由重原子硅锗组成的混合团簇具有类似于其组分元素团簇的基态结构,只是具有更多的同分异构体和更低的对称性,于此同时,他还首次开创性地探索了三元混合的 $GeSiC_n$ ($1+n+m \leq 6$) 团簇的基态结构及其

电子性质, 然而 $\text{Ge}_l\text{Si}_m\text{C}_n$ ^[14] 多元团簇的结构随其尺寸变化的规律远未明朗, 除此之外, 我们至今没有发现更多关于三元混合团簇的研究, 进一步探索三元半导体微团簇的结构和电子性质的变化趋势是本文的主要目的之一。

从另一方面来说, 在实际应用中, 硅、锗是迄今为止两种最重要的微电子材料; 二元的体相材料 SiC 是重要的工业材料, 通常说的金刚砂——一种耐磨剂, 大量的应用于高温陶瓷, 也是潜在的宽带半导体材料, 二元的 SiGe 和三元的 GeSiC 硅基薄膜材料, 更是蕴藏着巨大的应用前景, 已经开辟出新一代高性能异质结双极管 HBT (Heterojunction bipolar transistor)^[27]。在二元的 Si-Ge 硅基薄膜材料中引入碳 C 元素, 是刚开辟的一种新型材料: 是目前半导体薄膜材料中的一个研究热点。碳的引入, 相当程度地提高了裁剪半导体材料应变状态和电子性质的灵活性, 正如 Schmidt 和 K. Eberl^[28] 指出的那样: 首先, 半径小的碳原子能补偿在硅基上外延层 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 的压应力, 从而缓解或解除应变层生长的厚度限制, 其二, 半导体薄膜材料的电子性质是由组分材料的微电子性质决定, 碳的引入, 导致薄膜材料的能带结构的变化, 从而提高了能隙调节的自由度, 进一步提高设计材料的灵活性。引入碳, 可以导致更宽范围的新颖电子和光学性质的三元 GeSiC 材料体系。因而, 它已经成为半导体薄膜材料研究的一大热点, 各种制备工艺技术的发展更是方兴未艾!

综上述, GeSiC 三元混合材料的不断开发与应用, 和 GeSiC 工艺技术的蓬勃发展, 令人欢喜鼓舞, 然而, 对多元混合的半导体微团簇的实验与理论研究却寥寥无几。这种现状, 是我们积极开展此项工作的潜在动力。至今, 人们已利用各种实验方法, 制备与检测很多小尺寸的 C_n 、 Si_n 、 Ge_n 等纯半导体团簇和二元的混合团簇 Si_nC_m , 最近, 李思殿教授利用硅和锗的粉末混合在一起, 利用激光蒸发, 在时间飞行质谱仪中检测到了部分二元的混合团簇 Ge_mSi_l , 我们相信, 在 GeSiC 薄膜的多种外延过程中存在 GeSiC 三元混合微团簇, 而且在适当的条件下, 三元的 $\text{Ge}_l\text{Si}_m\text{C}_n$ 微团簇是可以制备与检测的。三元混合的 $\text{Ge}_l\text{Si}_m\text{C}_n$ 微团簇相对于纯 Ge、Si、C 元素团簇及其二元团簇键合情况更复杂, 它包含了所有可能的化学键, 三元混合团簇更接近真实体系情况, 因此, 研究三元混合团簇将会提供更多, 更广泛的相关知识, 对研究混合薄膜材料结构和性质具有重要的基础意义。本文采用密度泛函方法 DFT 研究了 $\text{Ge}_l\text{Si}_m\text{C}_n$ ($l+m+n \leq 10$) 三元混合团簇的结构及其电子性质。

3.2 计算方法简介:

在本文工作中, 对于原子数较少的三元混合团簇 $\text{Ge}_l\text{Si}_m\text{C}_n$ ($l+m+n \leq 6$) 采用组态相互作用 CISD-6-311G(D) 理论方法, 在此基础上我们选用已被广泛使用的 B3LYP 方法系统优化 GeSiC_n 和 GeSi_2C_n 两个系列团簇的结构, 基组选用 6-311+G(3df), 它既包含了 3 套 d 和 1 套 f 极化函数, 也包含了弥散函数, 这些函数已被指出对半导体团簇的计算是非常重要的。所有候选结构要么参考了已报道的 C_n 、 Si_n 、 Ge_n 纯元素团簇和二元的 Si_nC_m 和 Ge_mSi_l 团簇结构, 通过取代相应数目的特殊原子, 要么凭借化学直觉构造而成。所有的

候选结构先通过输入原子坐标, 确定候选结构的对称点群, 并在计算过程中始终保持不变, 在初始优化时, 采用了最小的基组 STO-3G^[29] (原子轨道集合), 在 Berry 梯度算法下进行, 所得到的初始结构, 在 Hartree-Fock /6-311G(d) 水平上进一步优化, 最后, 对最有希望的候选结构在密度泛函 B3LYP^[30]/6-311+G(3df) 理论水平上最后优化处理。优化结构及其低能同分异构体结构见图 Fig. 3.1 其中优化结构的能量、能隙及稳定顺序见表(table 3.1、3.2、3.3)。为了判定相应团簇在势能表面的属性(是激发态还是真正的最小点等), 我们在相同理论水平上进行了 Frequency 频率分析(它计算势能对原子坐标的二次微分, 再根据有无虚频以及虚频的个数, (见表 3.4、3.5。), 就可以确定几何结构在相应势能面对应点的属性。所有的计算利用 Gaussian98^[31] 程序完成。

3.3 计算结果与讨论:

3.3.1 基态及其它低能结构:

为了探讨三元团簇的结构衍生规律和弄清可能键合作用的相对强弱, 我们首先在选定方法 CISD (Full) /6-311 (D) 和 DFT 下对双体体系进行了比照研究, 与一元体系 C₂、Si₂、Ge₂ 类似, 双体 GeSi、GeC、SiC 都是三重基态, 其键长分别为 2.202, 1.825 和 1.716 Å。键能分别为 1.23、2.17 和 3.02 eV, 能隙 HOMO-LUMO E_{gap} 分别为 6.67, 7.63, 7.88 eV, A-B 伸缩振动频率分别为 467, 708, 905 cm⁻¹, 当我们选用 B3LYP/6-311G (3df) 水平时, 前面所指的双体团簇 GeSi、GeC、SiC 也都为三重基态 (C_{∞v}, ³Σ), 其键长分别为 2.220, 1.800, 1.710 Å, 键能分别为 2.90、3.84 和 4.36 eV; 能隙 HOMO-LUMO E_{gap} 分别为 1.36, 1.80, 1.96 eV; A-B 伸缩振动频率分别为 413, 812, 986 cm⁻¹, 二元双体团簇具有与一元双体 (C₂、Si₂、Ge₂) 相同的多重度, 而后者在理论和实验都得到确认。尽管以上两种不同的理论水平对于同一体系所给出的具体数值不同, 但它们所给定的变化顺序是一致的, 在密度泛函 B3LYP/6-311+G(3DF) 下, 预测双体的键能顺序为 C-C (6.22 eV) > C-Si (4.36 eV) > C-Ge (3.83 eV) > Si-Si (3.08 eV) > Si-Ge (2.90 eV) > Ge-Ge (2.74 eV)。这个顺序大体反映了二元体系中 A-B 键的相对强弱, 它在判断三元体系的同分异构体的稳定性时具有重要作用。以上两种理论水平相同双体计算, 对于某一具体数据计算值而言存在差异, 这说明, 计算结果依赖于计算方法与选择的基组。组态相互作用 CISD 理论比密度泛函 DFT 以及 Hartree-Fock 方法严格, 计算值要精确, 但对于大体系而言, 计算就难以进行, 甚至是无法进行。因此, 我们选用了考虑电子相关效应而所耗时少的密度泛函方法 B3LYP/6-311+G (3df) 进行计算富碳的 Ge₂Si₂C_n 三元混合微团簇的结构和电子性质。

对于二元的三体团簇, 在密度泛函水平上预测, Ge₂Si, Si₂C, SiC₂, Ge₂C, GeC₂ 都是弯曲的单重基态, 然而 GeSi₂ 却是三重基态 (C_{2v}, ³B₂), 其 Ge-Si 键长为 2.39 Å, Si-Ge-Si 键角为 57°, 非常接近 60°, 这是由于 Ge、Si 半径相差仅 4%。在 GeSi₂ 的优化结构中 57° 和 GeSi 中 85° 的键角表明, Si-Si 的相互作用比 Si-Ge 强, 而 Si-Ge 比 Ge-Ge 强, 这些和双体中的得到的相互作用顺序一致。在三元混合团簇中, 这些可能的相互作用情况

(C-C, C-Si, C-Ge, Si-Si, Si-Ge, Ge-Ge) 都可能存在, 它们在形成混合团簇时, 应该有先后顺序, 即最大可能的形成最大数目的 C-C 强键, 而后是较强键 C-Si、C-Ge, 而较弱键 Si-Ge 及 Ge-Ge 键尽可能避免形成。我们本文的密度泛函结果揭示了这一规律: 最稳定的同分异构体拥有最大数目的 C-C, C-Si 强键, 同时多中心键也是结构稳定的重要因素。

Table 3.1: Calculated electronic energies E_t (hartree/particle), HOMO-LUMO energy gap E_{gap} (ev), and stabilization energies $E_{\text{stability}}$ (ev/particle) of some low-energy isomers of $\text{Ge}_l\text{Si}_m\text{C}_n$ ($l+m+n \leq 6$) at DFT-B3LYP /6-311 +G(3df) level for the initial structures from previous work.

Cluster	Structure	Symmetry	State	E_{gap}	E_{total}	$E_{\text{stability}}$
GeSiC	3a1	C_s	$^1A'$	4.06	-2404.556405	10.197
GeSiC_2	4a1	C_{2v}	1A_1	3.36	-2442.623414	15.872
GeSiC_3	5a1	$C_{\infty v}$	?	1.33	-2480.692987	21.670
GeSiC_4	6a1	$C_{\infty v}$	?	2.31	-2518.819109	28.980
GeSi_2C	4b1	C_{2v}	1A_1	2.82	-2694.095015	14.119
GeSi_2C_2	5b1	C_{2v}	1A_1	2.30	-2732.168944	20.009
GeSi_2C_3	6b1	C_s	$^1A'$	4.93	-2770.232119	25.606

GeSiC 是最小的三元混合团簇, 在 CISD (Full) /6-311 (D) 下呈单重基态 (C_s , 1A_1), 呈弯曲 V 形, 其中碳原子在顶点, 其中 C=Si 键长为 1.679Å, 比典型的相应双键 1.766Å 还要短。键角为 126° , 当换用更大的基组 6-311+G(d) (此时加上了弥散函数) 时, 其优化结构仅有稍微的改变, 键角由原来的 126° 变为 123.5° , Ge=C 键 (1.756Å) 和原来的 1.754Å 几乎一样, Si=C 双键变为 1.681Å (原来 1.679Å)。类似于四体团簇 Si_2C_2 和 Ge_2C_2 , 第一个富碳的三元团簇 GeSiC_2 , 优化的能量最低能构型为单重的畸变菱形 (C_{2v} , 1A_1), CISD 预测的 C-C 键长为 1.416Å, 介于典型的 C-C 单键与 C=C 双键之间, 这一预测值与 Si_2C_2 中的 C-C 键长非常接近 (在 HF/6-31G* 和 MP2/6-31G* 水平上相应键长分别为 1.415Å 和 1.453Å)。在 SiC_2 一侧存在三中心-两电子键 (3C-2e Bond), 在四元环的几何中心计算的 NICS (Nuclues-Independent-chemical shifts) 值为正值, 分子轨道分析表明, 第 HOMO-3 轨道为离域 π 轨道, 但组分四原子的 P_z 轨道对这个离域 π 轨道的贡献

献差别很大, 贡献最大的为两个碳原子, 其次是 Si, 最小的是 Ge 原子。这个离域轨道使得它比相应线性 Ge—C—C—Si 同分异构体更稳定。四面体的 GeSiC₂ (C_s) 在能量上更为不利, 虽然它拥有最多的化学键数 (共 6 个), 但失去了强的 C—C 和 C—Si 键。

对于富碳的 GeSiC₃ 和 GeSiC₄ 团簇, CISD 方法和 B3LYP 方法预测都是三重的线性基态, GeSiC₃ 是第一个线性最稳定结构, 中间是三个碳原子形成累积 C=C 双键, 在能量上有利的, Ge 与 Si 原子位于两端, 形成的 C=Ge、C=Si 键长分别为 (1.746 Å, 1.670 Å), 明显为双键, 其畸变的三角双锥结构在能量上更为不利, 在 CISD 水平上三角双锥比线性结构要高 3.15 eV。

Table 3.2: Calculated electronic energies Et (hartree/particle), HOMO-LUMO energy gap E_{gap} (eV), and stabilization energies Estability (eV/particle) of some low-energy isomers of Ge₁Si₁C_n at DFT-B3LYP/6-311+G(3df) level for s=1+1+n up to 10.

Cluster	Structure	Symmetry	State	E _{gap}	E _{total}	E _{stability}
GeSiSiC ₃	7a1	C _{∞v}	¹ Σ _g	2.47	-2556.928228	35.828
	7a2	C _{∞v}	¹ Σ _g	1.75	-2556.820876	32.907
	7a3	C _{∞v}	¹ A ₁	0.99	-2556.710312	29.898
	7a4	C _{2v}	?	1.07	-2556.510522	24.462
GeSiSiC ₄	8a1	C _{∞v}	?	0.76	-2594.991495	41.427
	8a2	C _{2v}	¹ A ₁	3.05	-2594.989557	41.375
	8a3	C _s	¹ A'	3.23	-2594.971778	40.891
	8a4	C _{∞v}	?	0.77	-2594.907240	39.135
GeSiSiC ₇	9a1	C _{∞v}	¹ Σ _g	2.14	-2633.110834	48.553
	9a2	C _{2v}	¹ A ₁	2.56	-2633.024666	46.208
	9a3	C _{∞v}	?	1.12	-2633.022671	46.068
	9a4	C _{∞v}	¹ Σ _g	1.56	-2633.006426	45.712
GeSiSiC ₈	10a1	C _{∞v}	?	0.72	-2671.178430	54.270
	10a2	C _{∞v}	?	2.19	-2671.091349	51.901
	10a3	C _s	¹ A'	1.50	-2671.061136	51.079
	10a4	C _{2v}	¹ A ₁	0.92	-2670.943468	47.877

DFT 预测的 GeSiC₃ 同分异构体的稳定顺序和 CISD 预测的一样。GeSiC₃ 的基态和二元的 Si₂C₃ 的基态结构一样, 后者在密度泛函水平上, 也是线性三重态。于 GeSiC₃ 不同, 富硅的 GeSi₃C 明显的倾向与形成规则的三角双锥立体构型 (C_{3v}, ¹A₁)。该结构类似于纯 Si₃ 或 Ge₃ 团簇, 它们都是三角双锥结构。

在 GeSiC₃ 的基础上再加上一个碳原子, 就是 GeSiC₄ 团簇, 当 C 碳原子加在线性的 C₃ 子链上形成累积的多烯链状结构, 它在能量是稳定的, 它形成了最大可能的 C=C 强键数, 对降低体系总能量非常有利。其它没有直线碳子链的平面或三维构型在能量上是明显不利的。

Table 3.3: Calculated electronic energies E_t (hartree/particle), HOMO-LUMO energy gap E_{gap} (ev), and stabilization energies $E_{\text{stability}}$ (ev/particle) of some low-energy isomers of $\text{Ge}_1\text{Si}_2\text{C}_n$ at DFT-B3LYP/6-311+G(3df) level for $s=1+2+n$ up to 10.

Cluster	Structure	Symmetry	State	E_{gap}	E_{total}	$E_{\text{stability}}$
$\text{Ge}_1\text{Si}_2\text{C}_4$	7b1	C_s	$^1A'$	1.93	-2808.343445	32.513
	7b2	$C_{\infty v}$	$^1\Sigma_g$	1.58	-2808.304504	31.454
	7b3	C_{2v}	1A_1	1.94	-2808.300696	31.350
	7b4	C_{2v}	1A_1	1.12	-2808.289453	31.044
	7b5	C_{2v}	1A_1	1.84	-2808.287007	30.978
	7b6	C_{2v}	1A_1	2.94	-2808.278979	30.759
	7b7	C_{2v}	1A_1	2.55	-2808.238836	29.670
	7b8	C_{2v}	1A_1	1.57	-2808.232639	26.246
$\text{Ge}_1\text{Si}_2\text{C}_5$	8b1	C_s	$^1A'$	1.56	-2846.436087	38.912
	8b2	C_{2v}	1A_1	1.20	-2846.424072	38.585
	8b3	C_{2v}	1A_1	3.33	-2846.421388	38.512
	8b4	C_{2v}	1A_1	2.00	-2846.389592	37.647
$\text{Ge}_1\text{Si}_2\text{C}_6$	9b1	C_{2v}	1A_1	3.14	-2884.528493	45.305
	9b2	C_s	$^1A'$	1.70	-2884.519881	45.071
	9b3	$C_{\infty v}$	$^1\Sigma_g$	1.42	-2884.488635	44.220
	9b4	C_{2v}	1A_1	2.41	-2884.431090	46.655
$\text{Ge}_1\text{Si}_2\text{C}_7$	10b1	C_s	$^1A'$	1.54	-2922.611230	62.169
	10b2	$C_{\infty v}$	$^1\Sigma_g$	0.66	-2922.569421	61.031
	10b3	C_{2v}	1A_1	2.24	-2922.562757	60.850
	10b4	C_{2v}	1A_1	0.71	-2922.530616	59.975

作为和 GeSiC_4 同原子数目的富硅团簇, 在 CISD 水平水平预测, GeSi_3C_2 的基态结构是一 C-C 桥连的畸变碟形构型 $\text{GeSi}_3\text{C}_2-1$ (C_s , $1A'$)。其中的 Si-C 键具有多重键特征, 其它把 C=C 双键拆开的构型在能量上又是不利的, 如, 畸变的四角双锥, 虽然这个结构中拥有更多的 Si-C 键, 但还是不能补偿因缺少 C=C 键所升高的能量部分。对于 GeSiC_5 富碳体系, 我们认为它更接近于理论预测的线性基态 C_7 和 Si_2C_6 , 而不是接近于理论预测的三维基态 Ge_7 和 Si_7 。必须牢记, C=C 强键是富碳团簇稳定的内在驱动力。

在 B3LYP 理论下, GeSiC_5 的最低能结构为线性基态, 中间是四个累积的 C=C 双键, 对该基态的稳定起着决定性作用。两端的 C-Si、C-Ge 键呈双键特征, 中间的 C=C 键长介于 1.270-1.280Å 之间, 是强烈的 C=C 相互作用。从 Mulliken 的原子净电荷布居分析可以发现, 这种线性的基态结构中, 正负电荷呈交替分布, 这对稳定结构也是非常有利的。 GeSiC_5 的线性基态结构能量比相应的三重态低 1.156ev, 五角双锥形的 GeSiC_5 的同分异构体 (7a4) 比基态能量竟高出 11.370ev, 足以证明这种原子排布在能量上极为不利,

Table 3.4: B3LYP/6-311+G(3df) harmonic vibrational frequencies(cm^{-1}) and absolute infrared intensities (km/mol) for the corresponding lowest energy isomers:

Structures	Frequencies and intensity				
7a1	46.1(?A)	46.8(?A)	124.7(?A)	125.0(?A)	239.5(?B)
	2.29	2.38	0.05	0.01	6.92
	240.6(?B)	306.6(?B)	524.2(PI)	524.7(PI)	641.0(?B)
	6.55	4.82	0.01	0.00	14.02
	641.0(?B)	657.4(?B)	124.4(Σ)	634.9(Σ)	2025.9(Σ)
	14.00	136.36	0.08	372.60	2.76
	2125.6(Σ)				
	5013.42				
8a1	37.8(?A)	41.0(?A)	96.1(?A)	118.0(?A)	185.1(?A)
	1.26	1.27	0.02	0.01	5.90
	222.6(?A)	277.1(?A)	337.9(?A)	391.4(?A)	504.5(?A)
	0.00	0.00	4.30	4.39	4.39
	568.2(?A)	575.1(?A)	576.0(?A)	683.4(?A)	955.5(Σ)
	99.32	0.20	12.50	0.15	775.27
	1409.0(Σ)	1831.5(Σ)	2041.7(Σ)	2061.1(Σ)	
	5.80	6443.28	4988.41	50.08	
9a1	31.2(PI)	31.3(PI)	86.3(PI)	86.3(PI)	165.4(PI)
	1.26	1.27	0.02	0.01	5.90
	165.4(PI)	262.0(?A)	262.1(?A)	266.3(?A)	492.8(PI)
	5.90	0.00	0.00	4.30	4.39
	493.0(PI)	552.9(Σ)	584.6(PI)	584.6(PI)	681.1(PI)
	4.39	99.32	0.20	12.50	12.50
	899.0(Σ)	1295.9(Σ)	1697.4(Σ)	1944.2(Σ)	2127.3(Σ)
	0.15	775.27	5.80	6443.28	4988.41
10a1	2158.5(Σ)				
	50.08				
	26.5(?A)	27.8(?A)	70.0(?A)	80.3(?A)	131.2(?A)
	0.60	0.84	0.01	0.02	2.21
	156.9(?A)	222.5(?A)	243.4(?A)	246.1(?A)	344.80(?A)
	6.09	0.00	0.01	1.84	1.32
	386.0(?A)	481.2(?A)	497.3(Σ)	534.5(?A)	545.9(?A)
	7.35	0.00	39.12	0.01	7.97
	608.1(?A)	628.6(?A)	703.1(?A)	798.2(Σ)	
	1.47	2.55	0.33	0.01	
	1152.1(Σ)	1509.6(Σ)			
	240.00	5.11			

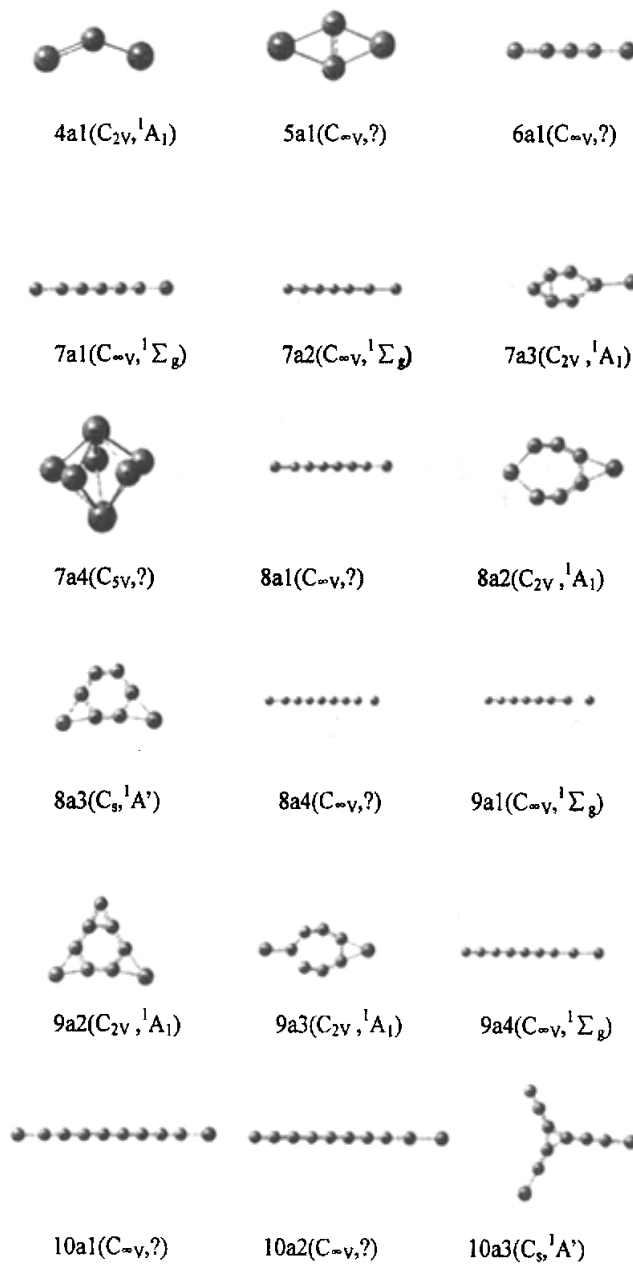
五个碳原子虽在同一平面上紧挨着，但它们之间没有形成很强的键合作用，这是它们相对于其相应基态不稳定的主要原因。尽管它拥有 5 个 C-Si 键 (1.907Å) 和五个 Ge-C 键 (2.110Å)。这些数目较多的弱键并没有补偿上因没有更强 C=C 键所升高的能量。另一种线性构型 (7a2)，这种结构 C-C-C-C-Si-Ge 中把重原子放在一端，它比基态要高出 2.920eV，相对于基态，它增加一个 Ge-Si 弱键而损失一个 C-Ge 相对强键，从而导致能量升高。

Table3.5:B3LYP/6-311+G(3df) harmonic vibrational frequencies(cm^{-1}) and absolute infrared intensities (km/mol) for the corresponding lowest energy isomers:

Structures	Frequencies and intensity				
7b1	55.7(?A)	72.7(?A)	121.5(?A)	189.8(?A)	198.2(?A)
	0.47	1.57	2.43	7.23	0.94
	280.6(?A)	405.4(?A)	410.9(?A)	512.4(?A)	537.6(?A)
	12.68	10.06	3.58	3.20	2.06
	569.8(?A)	766.0(A')	1208.3(A')	1738.0(A')	2008.5(A')
	2.64	5.54	180.9	8.56	5013.42
8b1	39.5(?A)	52.1(?A)	80.4(?A)	138.8(?A)	194.9(?A)
	3.14	0.87	19.50	0.31	25.38
	257.6(?A)	267.5(?A)	389.7(?A)	419.5(?A)	514.7(?A)
	3.37	4.09	0.99	28.31	0.51
	516.1(?A)	553.9(?A)	618.7(?A)	669.7(?A)	1089.9(A')
	158.84	7.24	7.21	36.04	71.23
	1548.5(?A)	1965.3(A')	2071(?A)		
	402.24	37.57	2330.66		
9b1	92.9(B1)	96.9(A2)	110.6(B1)	171.2(B2)	218.1(A1)
	0.71	0.00	0.19	5.27	1.44
	347.3(A1)	471.2(B2)	472.6(B1)	479.1(A1)	
	28.56	0.00	0.14	65.36	
	482.8(A2)	498.4(B2)	732.9(A2)	770.1(A1)	813.2(B2)
	0.00	94.76	0.00	8.17	43.47
	1025.5(B2)	1046.8(A1)	1216.2(B2)	1239.1(A1)	
	0.70	5.45	0.01	3.15	
	1386.7(A1)	1460.1(B2)	1487.1(A1)		
	0.03	6.48	14.26		
10b1	31.4(?A)	31.8(?A)	90.1(?A)	94.2(?A)	171.6(?A)
	0.89	0.86	0.10	1.98	2.40
	197.2(?A)	204.3(?A)	261.4(?A)	274.3(?A)	
	4.66	55.64	23.60	0.03	
	286.0(?A)	410.6(?A)	458.4(?A)	486.9(?A)	536.4(?A)
	29.18	27.80	3.07	0.10	27.82
	546.8(?A)	566.7(?A)	631.3(?A)	634.7(?A)	855.4(A')
	0.01	5.04	3.95	97.12	55.88
	1211.3(A')	1582.2(A')			
	185.70	33.72			

另外, 还有一种平面结构 (7a3), Si 和五个碳原子形成六元环, Ge 原子直接与 Si 键合, 尽管考虑到把所有的碳 C 原子放在一块形成尽可能多的 C-C 强键, B3LYP 预测表明, 这种结构比基态 (7a1) 高 5.930eV, 这主要是由于 C-C 键合作用比基态中相应键要弱得多, 而且还存在 Ge-Si 弱键。对于 8 个原子的三元团簇 GeSiC_6 , 我们考虑的一系列结构, 最终发现单重线性结构 8a1 (SiGeC_6) 是最稳定的同分异构体。它的对称点群为 $C_{\infty v}$, 其电子的基态未能确定, 类似于以前讨论过的 GeSiC_n ($3 \leq n \leq 5$) 的基态线性结构, 六个中间碳原子形成五个强的 C=C 双键, (键长介于 1.265-1.290Å)。端位的 Si-C (1.710Å) 和 Ge-C 键 (1.810Å), 实际呈双键作用特征。异构体 (8a3, C_s), 相对基态能量升高。

FIG.3.1.the optimized lowest energy structures and their corresponding low-lying isomers of ternary $\text{Ge}_l\text{Si}_m\text{C}_n$ microclusters





10a4(C_{2v} , 1A_1)



4b1(C_{2v} , 1A_1)



5b1(C_s , $^1A'$)



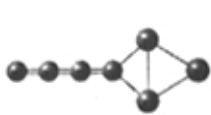
6b1(C_s , $^1A'$)



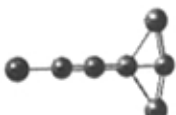
7b1(C_s , $^1A'$)



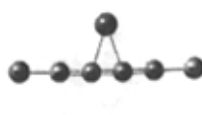
7b2($C_{\infty v}$, $^1\Sigma_g$)



7b3(C_{2v} , 1A_1)



7b4(C_{2v} , 1A_1)



7b5(C_{2v} , 1A_1)



7b6(C_{2v} , 1A_1)



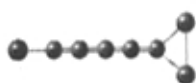
7b7(C_{2v} , 1A_1)



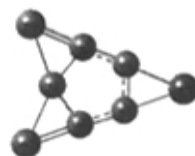
7b8(C_{2v} , 1A_1)



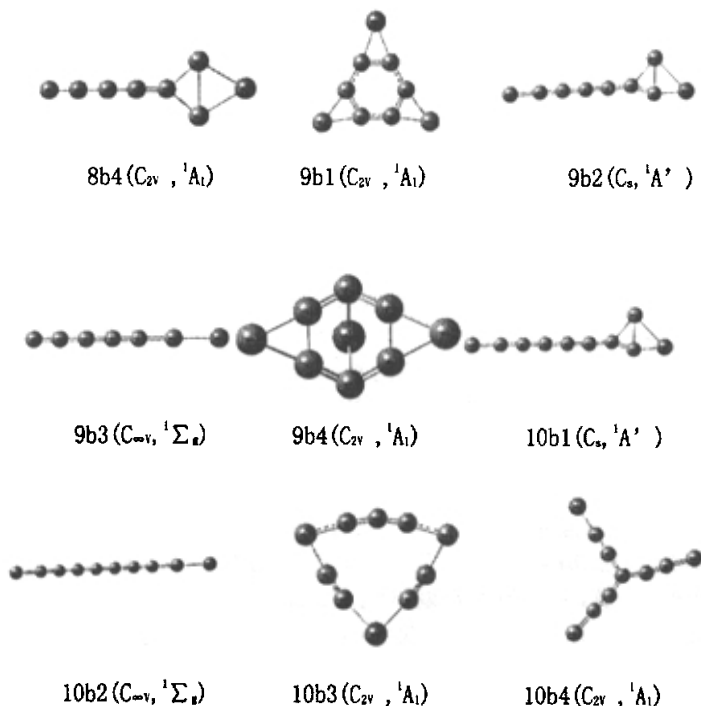
8b1(C_s , $^1A'$)



8b2(C_{2v} , 1A_1)



8b3(C_{2v} , 1A_1)



六个碳原子形成六员环，硅和锗原子分别边盖帽在环上两个相间的边上。整个分子在同一平面上，C-C 键长都超过 1.370Å，导致能量比基态升高 0.54eV。在势能表面上，我们还发现一个与基态能量上相媲美的构型 8a2 (C_{2v} , $1A'$)，仅比基态高约 0.053eV，主要原因在于存在两个非常短的 C-C 叁键和 C-C 双键各两个。另外，8a4 线性结构类似于 7a2，出于存在弱键相同的原因导致能量升高。我们还考虑了六角双锥，这个结构无法收敛，说明它是不合理的原子排布。

三元团簇 $GeSiC_7$ ，最终优化结构表明，单重线性构型 (9a1) 仍然是最稳定的，相应三重态比单重基态能量高 0.970eV。中间的七个碳原子形成的六个 C=C 强键是稳定的主要原因。端位的 Si-C 键 (1.673Å) 和 Ge-C 键 (1.780Å) 本质上是双键。其它的候选同分异构体中，构型 9a2 (比基态高 1.380eV)，包含六员苯环状碳环，其余的三个原子 (Ge, Si, C) 分别边盖帽式键合在三个相间的边上，形成三个子环，C-C 键长介于 1.340-1.440Å 之间，明显处于 C-C 单键和 C=C 双键之间，而它们远比基态中的 C=C 弱，在相同理论水平上，存在一个虚频 135.2icm^{-1} 。结构 (9a3) 包含一个七元碳环，B3LYP 预测它更不稳定。在 (9a4) 结构中，重原子位于 C_7 线性子链的一端，由于存在 Si-Ge 弱键而使能量升高 2.841eV。

对于具有 C_8 和 C_{10} 两团簇，它们的基态分别为 C_{8h} 的平面八元环和 C_{10h} 的平面十元环构型。在 C_8 的基础上加上硅和锗原子各一个，就是三元混合团簇 $GeSiC_8$ ，在 C_8 基态结构中

的两个相对的碳原子上分别键合一个 Si、Ge 原子, 优化后的 10a4 构型, 它比线性基态能量上高出 6.393ev, 线性基态类似于前面所有的 GeSiC_n ($3 \leq n \leq 7$) 团簇基态结构, 碳原子集中在中部, 形成稳定的累积 C=C 链。对于 10a3 团簇, 它是星状结构, 八个碳原子紧密地集中在中央, 从优化结构来看, 显然 C-C 键数较多, 但实际上它们的相互作用非常弱, 这是能量上升的主要原因 (比基态高 3.190ev)。另一种线性的排布 10a2 比基态高 2.369ev。

对于所有的 GeSiC_n ($3 \leq n \leq 8$), B3LYP 理论水平预测的基态都为线性, 在线性基态中, 所有的碳原子集中在中间形成最大数目的 C=C 双键, 这对稳定结构起着决定性作用。对于增加一个重原子的相应三元混合团簇系列 GeSi_2C_n ($3 \leq n \leq 7$), C-C 键的稳定作用也仍是非常主要的。

对于 GeSi_2C 团簇, 其基态是畸变的菱形四边形, 对于 GeSi_2C_2 团簇, 它实际是一个富重原子 (Si+Ge) 的团簇, 它是三维基态结构, 对于 GeSi_2C_3 , 它仍然是非富碳团簇, 基态结构趋向于富重原子的团簇基态构型。对于 GeSi_2C_4 团簇, 它比线性的 Ge-C-C-C-C-Si 增加了一个硅原子, 这个增加的硅原子键合在什么位置才能使构型最稳定, 是非常有意义的问题。

从表 1 中优化结构的相对能量上看, 当这个 Si 原子放在 Ge 一端直接与端 C 原子连接, 优化后得到如图 7b1 结构-单重基态, 所有的碳原子集中在中央, 尽可能的排成线状, 重原子处于外端位置, 与碳原子形成相对强键。线性结构 7b2 ($C_{\infty v}$, $^1\Sigma_g$), Ge 原子直接连在线性基态 Si-C-C-C-C-Si 的一端 Si 原子上, 结果表明它比基态高 1.060ev, 当把 Si 原子直接键合在线性的 Ge-C-C-C-C-Si 的 Si 一端的端碳上时, 优化后得 7b8 (C_{2v} , 1A_1), 是所有优化结构中最不稳定的一种。另外, 三种风筝状平面构型, 在 7b3 (C_{2v} , 1A_1), 四个碳原子形成直线状子链, 重原子和它的端位碳原子形成四元环, 在 7b4 结构中, Ge 和两个 Si 原子分别结合在线性的 C_4 子链的两端上, 在 7b5 结构中, Ge 原子直接键合在线性基态 Si-C-C-C-C-Si 的中间两个碳原子, 这三种结构分别比锄状基态能量高出: 1.090ev, 1.469, 1.536ev。此外两种 C_{2v} 对称性的三维结构 7b6, 7b7, 优化结果表明, 这些三维结构使得 C=C 强键数目锐减, 且 C-Si 键也比基态相应键弱, 它们比基态分别高 1.754, 2.684ev。

对于三元 GeSi_2C_5 团簇, 优化后的锄状结构 8b1 仍是最稳定的结构。类似于 7b1, 碳原子集中于中央, 五个碳原子形成四个 C=C 双键, 此外还有两个 Si=C 键 (分别为 1.695Å 和 1.770Å), 8b2 (C_{2v} , 1A_1) 类似于 7b8, 两个 Si 原子位于一端, 而 Ge 原子位于另一端, 这种结构导致形成弱的 Si-C、C-C 键, 至于 8b3 构型, 五个碳原子形成五员碳环, 三个重原子边-盖帽式键在环的三边上, 使得环上 C-C 键减弱, 但由于存在较多的 Si=C 及 C=Ge 键, 从而使它的能量比基态仅高出 0.400ev。频率分析表明它是一个局域极小值。子环中存在的多中心键是其较稳定的主要因素。8b4 团簇, 类似于 7b2 风筝式结构, 高出基态 1.264ev。

对于三元混合的中性团簇 GeSi_2C_6 , 为了获得最多的 C-C 强键, 把 6 个碳原子放在一起形成线状或环状是非常合理的, 类似于 7b1 和 8b1 结构, 把一个 Si、Ge 原子放在线性 C_6 子链的同一端, 优化结果表明, 它比 9b1 基态高约 0.23ev, 在 9b1 基态构型中, 6

个碳原子形成苯环状 C_6 环，三个重原子边-盖帽式键在三个相间的边上，形成三个子环，有趣的是苯环状 C_6 环的 C-C 键长的变化范围在 1.370-1.430Å 之间，显然接近于苯中相应的 C-C 键长，另外两个同分异构体 9b3（线性结构）、9b4（三维结构）分别比基态高 1.084, 2.650eV。线性结构 9b3 中缺少强的 C-Ge 键，而存在弱的 Ge-Si 键，而在 9b4 中，存在较强的 Ge-C 键却使 C=C 键的数目减少，从而使能量升高。

结构 10b1 ($C_{2v}, 1A'$) 是十原子 $GeSi_2C_7$ 团簇的基态结构，七个碳原子形成强的 C-C 键，与 7b1 及 8b1 “锄状”基态不同的是，含 Si、Ge 一端，这两个重原子的键合位置相对对换了，这样可以形成更多的强 C-Si 键，在相对的稳定顺序中下一个是线性排布 10b2，重原子分居在外端，而中间为 C-C 强键（介于 1.260-1.280Å）。它比基态高出 1.138eV，缺少相对强键 Ge-C 替之以弱键 Si-Ge 是能量升高的潜在因素。在 10b3 构型中 ($C_{2v}, 1A1$)，三个重原子完全把长 C-Cn-C 链分隔开，把强的 C=C 相互作用代之以弱的 Ge-C 键，10b4 是星形的结构，成 C_{2v} 对称性，一个碳原子位居中央，生长出三个分支，在搭建分子结构时，预计集居中间的 C 原子形成为数较多的 C-C 强键，实际上，由于中央 C 原子受配位空间的限制不可能形成 C=C 强键，从而使能量升高（仅发现三个 C=C 双键）。

3.3.2 稳定化能:

通常可以用几种不同的方式来评估团簇的相对稳定性趋势，如总的束缚能 (total binding energy-TBE^[32])、原子平均束缚能 (binding energies per atom-BEPA) 等。总的束缚能可用下面的方程求得： $Ge_nSi_mC_n(g) \longrightarrow n Ge(g) + m Si(g) + n C(g)$ 等式两边的能量差即为总的束缚能。本文中，所有最终优化团簇的束缚能都在相同的理论水平上得到优化团簇的总束缚能 TBE (列于表 1, 2)。相对束缚能可以用来比较不同团簇的稳定性或稳定性趋势。

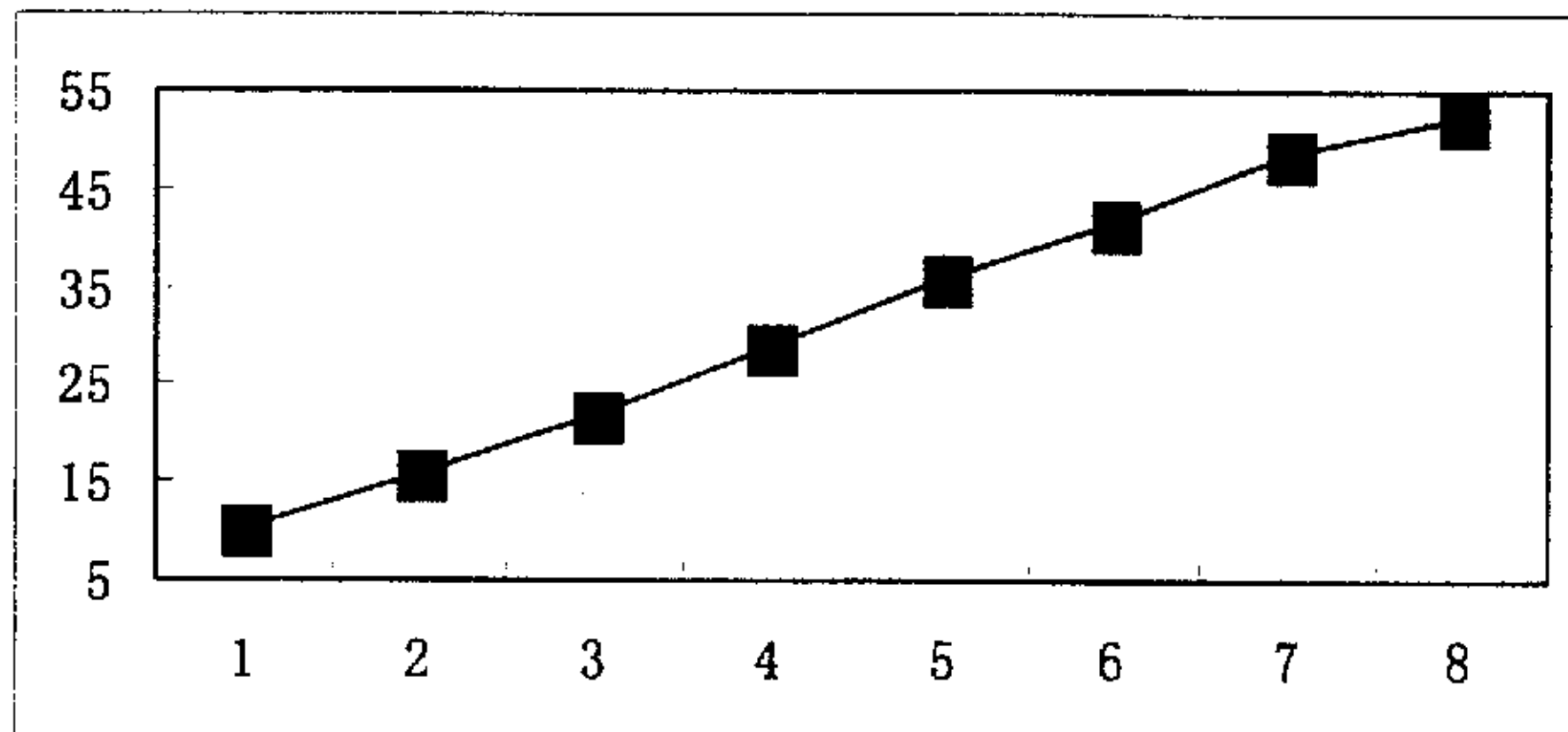


FIG3.2.a. Binding energy (eV) vs the Carbon number of atoms in $SiGeC_n$ (with n from 1 to 8)

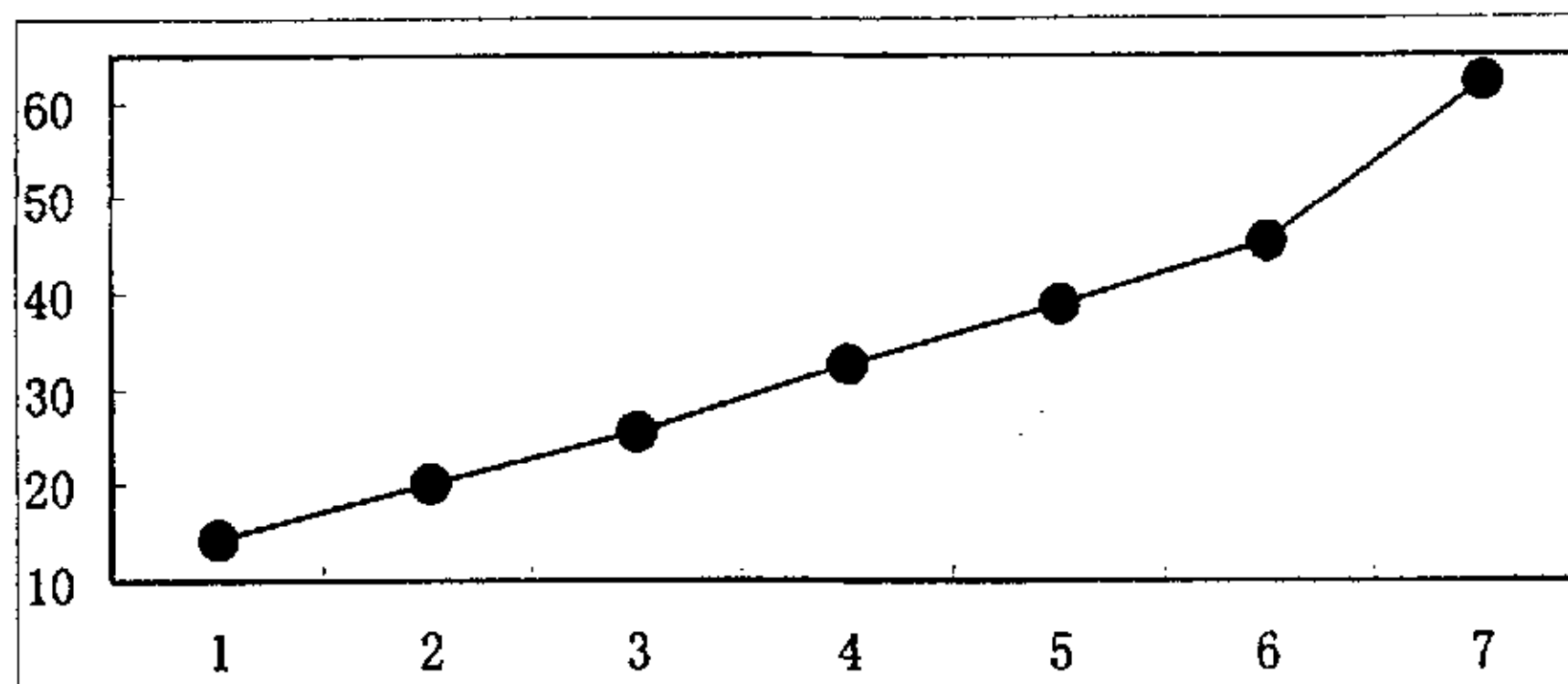


FIG3.2.b. Binding energy (ev) vs the carbon number of atoms in Si_2GeC_n (with n from 1 to 7)

FIG3.2.a. b 分别描述了两个三元的 GeSiC 体系随 C 原子数的变化趋势。两个系列的束缚能都随着碳原子数增多而增多，增加的碳原子形成 C=C 强键使体系更趋稳定。

3.4 $\text{Ge}_l\text{Si}_m\text{C}_n$ 三元团簇的结构特征:

结合一元、二元半导体团簇的研究结果，三元团簇的结构特征可归纳如下：

第一：三元团簇遵守与二元团簇同样的键强顺序：



在三元混合团簇中，按照此顺序尽可能地形成较多的相对强键。

第二：富碳体系，团簇结构与同一尺寸的纯碳团簇相似，一般采取线性或环状结构。富重原子体系，一般同纯硅或纯锗团簇相近的结构，一般为三维立体的笼状结构。当重原子总数和碳原子数相等或接近时，情况变得复杂起来，但遵守一般的原则：碳原子倾向于键合在一起，形成尽可能多的 C-C 强键，其次形成相对较强键 C-Si、C-Ge 键。而相对较弱键 Si-Ge，Ge-Ge 则尽可能避免形成。

第三：含 C、Si、Ge 元素在内的多中心离域键的形成也是结构稳定的一个重要因素。离域 Π 键可以使体系能量降低，增强稳定性。如菱形中性富碳团簇 GeSiC_2 ， GeSi_2C_6 中的四元环或三元子环具有多中心键，我们报道过的三、四元环半导体阳离子的平面结构中，大的 NICS^[33, 34] 负值（绝对值）表明，它们具有芳香性，存在离域的 Π 键，很大程度地降低了体系的能量。

参考文献:

- [1] A. N. Andriotis, M. Menon, and G. E. Froudakis, *J. Cluster Science*, 10, 549, 1999.
- [2] William Weltner, J. R., and Richard J. VAN ZEE, *Chem. Rev.* 89, 1713, 1989.
- [3] B. Liu, Z. Y. Lu, B. Pan, C. Z. Wang, and K. M. Ho., *J. Chem. Phys.* 109, 9401, 1998.
- [4] W. Von. Niessen and V. G. Zakrzewski, *J. Chem. Phys.* 98, 1271, 1993.
- [5] S-D. Li, Z-G. Zhao, X-F. Zhao, H-S. Wu, and Z-H. Jin, *Phys. Rev. B* 64, 195312-1, 2001.
- [6] A. D. Zdetsis, G. Froudakis, M. Muhlhauser, H. Thumel, *J. Chem. Phys.* 104, 2566, 1996.
- [7] M. Muhlhauser, G. Froudakis, A. Zdetsis, and S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.*, 204, 617, 1993.
- [8] G. E. Froudakis, M. Muhlhauser, and A. D. Zdetsis, *Chem. Phys. Lett.*, 233, 619, 1995.
- [9] K. Lammertsma and O. F. Guner, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 5239, 1988.
- [10] P. V. Sudhakar, O. F. Guner, and K. Lammertsma, *J. Phys. Chem.* 93, 7289, 1989.
- [11] Alexandre A. Shvartsburg, BeiLiu, ZhongYi Lu, Cai-zhuang Wang, Martin F. Jarrold and Kai-Ming Ho, *Phys. Rev. Lett.* 83, 2167, 1999.
- [12] S. Hunsicker and R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* 105, 5048, 1996.
- [13] Si-Dian. Li, Zhi-Gang. Zhao, Xiu-Feng. Zhao, Hai-Shun. Wu, and Zhi-hao Jin, *Phys. Rev. B* 64, 195312, 2001.
- [14] Si-Dian. Li, Sheng-Yun. Li, Ming-Geng. Zhao, Hai-Shun. Wu and Zhi-hao Jin, *Phys. Rev. B* 66, 165213, 2002.
- [15] J. B. Griffin and P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* 108, 8062, 1998 and 108, 8075, 1998.
- [16] V. A. Spassov, T-H. Lee, and K. M. Ervin, *J. Chem. Phys.* 112, 1713, 2000.
- [17] S. Lee, N. G. Gotts, G. Von. Helden, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem. A.*, 101, 2096, 1997.
- [18] J. Lerme, Ph. Dugourd, R. R. Hudgins, M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.*, 304, 19, 1999.
- [19] G. M. Koresky and M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* 106, 9810, 1997.
- [20] F. H. Kietzmann, J. Morenzin, P. S. Bechthold, G. Gantefor and W. Eberhardt, *J. Chem. Phys.*, 109, 2275, 1998.
- [21] A. J. Cox, J. G. Louderback, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* 71, 923, 1993.
- [22] R. J. Van Zee and W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* 92, 6967, 1990.
- [23] D. M. Rayner, K. Athanassenas, B. A. Collings, S. A. Mitchell, P. A. Hackett, on theory of Atomic and molecular clusters with a Glimpse at experiments, Springer series in cluster physics, edited by J. Jellinek (Springer, New York, 1999), PP. 371-395, and references therein.
- [24] H. Wang, T. Craig, H. Haouari, Y. Liu, J. R. Lombardi, and K. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.* 103, 9527, 1995.
- [25] G. M. Koresky and M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* 107, 10555, 1997.
- [26] D. S. Yang, M. Z. Zgierski and P. A. Hackett, *J. Chem. Phys.* 108, 3591, 1998.
- [27] C. K. Maiti, L. K. Bera, S. Maikap, S. K. Ray, N. B. Chakrabarti, *Def. Sci.* 150, 299, 2000.

- [28] Q. G. Schmidt and K. Ebel, *Phys. Rev. Lett.* 80, 3396, 1997.
- [29] W. J. hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart, J. A. PoPle, *J. Chem. Phys.* 52, 2769 , 1970.
- [30] Becke, A. D. , *J. Chem. Phys.* 98, 5648, 1993.
- [31] *Gaussian 98, Revision A.9*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [32] Hariharan. P. C. Pople, *J. A. theory. Chim. Acta*, 28, 212, 1973.
- [33] P. V. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. J. Jiao, and N. J. R. V. E. Hommers, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 6317, 1996.
- [34] Si-Dian. Li, Hong-Lang. Yu, H-S. Wu, Zhi-Hao, Jin, *J. Chem. Phys.* 117, 9543, 2002.

第四章：半导体团簇体系的芳香性

4: 1 芳香性的定义:

芳香性 (aromaticity)^[1-5] 是一个高频使用的化学术语, 据有人统计, 从 1981 至 1999 年间, 曾出现在已发表文献的标题、摘要、关键词中的次数竟高达 58872。可见, 它深受人们的重视。那么, 芳香性到底是什么意思呢? 这在化学界是一个难题, 至今也没有发现一个统一的定义。

“aromaticity” 芳香性, 最初是形容某些化合物具有芳香气味。1825 年^[6], Michael Faraday 发现了苯, 以及后来人们陆续发现和合成苯的衍生物, 因为大多数这些化合物具有芳香性气味, 因此, 人们把这些化合物称为芳香族化合物。随着人们的深入研究, 人们发现这些物质非常稳定, 而且具有特殊的核磁与光谱性质。它们一般是一些未饱和的单环或多环烃。苯 (结构和 π 分子轨道如 FIG4. 1 所示) 是被公认, 最典型的芳香化合物, 它含有平面的六员碳环。每个碳原子提供一个 p 轨道和 p 电子, 形成一个垂直于分子平面的大 π 键。



FIG.4.1 The optimized structure and the delocalized π orbital of D6h benzene (C_6H_6 , at MP2-6-31+G (D) level)

这是一个使化合物稳定性增强的键。后来人们习惯用芳香性来描述这些化合物的稳定性。在芳香性的研究历史上, 它的实际含义在不断地得到扩展与丰富, 许多定义和判断标准被逐渐地推出, 下面就是一些重要的里程碑^[7]:

在 1825 年以前, 指明显的芳香气味;

在 1865 年以前 指具有较高的碳/氢原子数之比-这种化合物尽管不饱和, 但非常稳定。

1865 年 Kekule 提出苯的结构—凯库勒式;

1866 年 (Erlenmeyerlg) 提出的取代比加成反应更容易的标准;

1910 年 芳香性化合物比非芳香性化合物更大的抗磁磁化率 (具有抗磁磁化率增量)

1925 年 六电子的异环芳香性 (Amit-Robinson 提出);

1931 年 Huckel 提出的 $4n+2$ π 电子规则;

1936 年 环流效应理论-沿着苯环的 π 自由电子流动 (pauling);

- 1937 年 London 的抗磁理论— π 电子导致抗磁磁化率;
 1956 年 影响核磁化学位移的环流效应;
 1969 年 抗磁磁化率增量的现代研究 (Dauben);
 1970 年 核磁磁化率的各向异性 (Flygare);
 1980 年 IGLO-核磁性质量量子化学计算 (核磁磁化率, 化学位移, 磁磁化率的各向异性)
 1996 年 由 Schleyer 等人提出 NICS^[8]值 (Nucleus-Independent Chemical Shifts)^[8] 为芳香性的判断标准。

概述起来, 人们不外乎从下面四个方面来评价化合物的芳香性特性:

- A: 芳香性化合物, 相对于它的取代反应来说, 它具有较低的亲电子加成化学反应活性 (aromaticity compounds have relatively low reactivity toward electrophiles)
 B: 芳香性化合物具有相对低的能量, 也就是它在势能面上应该是最小点或局域极小点。因为芳香化合物获得了芳香性稳定化能。(aromaticity compounds tend to have relatively low energies)
 C: 芳香性化合物具有相对平均化键长。(aromaticity compounds tend to have nearly equal bond length)。这里的芳香环一般指碳环。
 D: 芳香性化合物具有独特的核磁性质, 如核磁磁化率, 化学位移, 磁场磁化率的各向异性; 芳香环具有抗磁环流效应, 而反芳香性化合物环内具有顺磁环流效应, 这两种效应灵敏地反映在 NICS 计算值 (Nucleus-independent chemical shifts) 的符号上, 它们分别为负号、正号。(aromaticity compounds have shielding nucleus-independent chemical shifts (NICS) values at the center of their rings.)。

评价化合物的芳香性要从以上四个方面^[1-5,7,8]; 化合物的化学行为、结构特征、能量特征和核磁特征, 综合考虑才能得出准确地判断, 单独使用芳香性的一个特征, 往往会得到错误的结论。如, 实际上, 很多的芳香性分子亲电子加成都非常活泼 (如 Phenanthrene and anthracene); 对于几何特征, 大多数芳香性烃族化合物都有键长平均化的倾向, 但有些并非如此 (如 naphthalene, anthracene, and phenanthrene); 而对于能量特征来说, 这是一个被公认的、广泛使用的一个判断标准。芳香性化合物由于获得了芳香性稳定化能而非芳香性的相似结构更稳定。一般有同键芳香性稳定化能来衡量芳香性的相对强弱, 但同键芳香性稳定化能 HASE (Homodesmotic Reaction Aromatic Stabilization Energy)^[9] 的大小依赖于同键反应方程式的选择。在这个方程中它要求两边具有相同的键类型, 而且相同键的数目也要求相同, 一般是由结构相似的芳香性和非芳香性化合物构成。两边的能量差就叫做同键芳香性稳定化能。芳香性核骨架具有异常的核磁特性, 已被实验证实。芳香性核骨架内具有抗磁环流, 在环内使化学位移向高场移动。1996 年, 由 Schleyer 等人提出 NICS (Nucleus-Independent Chemical Shifts) 作为芳香性的判断标准, 更是实现了芳香性的方便快捷地量子化学计算与衡量。本文主要应用 GIAO^[10] 在密度泛函 DFT-B3LYP-6-311+G(3DF) 水平上预测了平面的三元及四元半导体芳香性核骨架阳离子的核磁张量与磁场磁化率 (Gauge-Independent Atomic Orbital (GIAO) method predicts NMR shielding tensors and magnetic susceptibilities)。

4.2 半导体团簇体系芳香性研究:

4.2.1 元素化合物芳香性的研究进展:

最早的芳香性化合物指苯及苯的衍生物,近年来,元素化合物芳香性^[1-4]的研究已进入硫、磷等元素杂环体系,平面或三维的硼烷及含杂原子碳硅等杂硼烷体系,以及具有巨大应用前景的富勒烯大团簇分子^[11]。最近两年,芳香性的研究又扩展到纯金属化合物 $MAl_4^{(n-2)-}$ ($M=Cu^{2+}, K^+$)^[12-18]和半导体元素参杂的杂环体系 XAl_3 ($X=Ge, Si, C, Sn, Pb$)^[19]。显然,芳香性概念已深入有机,无机元素化合物,金属和非金属团簇化合物,但几乎没有纯半导体和多元半导体芳香性核的报道。在有机、无机合成实验方面,已有大量文献报道半导体元素(C、Si、Ge)^[20-23]组成的三元、四元、五元甚至六元平面环,并且普遍存在 $Si=C$ 、 $C=Ge$ 、 $Si=Si$ 、 $Si=Ge$ 等双键,它们已被X射线所确定。各种从头算(ab initio)和密度泛函理论(DFT)计算表明,半导体元素组成的四原子团簇都是平面四边形,大尺寸的 Si_nGe_n 、 Si_n 、 Ge_n 等类型的团簇体系结构中都存在三元、四元环面。这就是启发我们从芳香性这一角度来研究半导体微团簇体系。研究表明,我们研究的三元、四元半导体平面环具有芳香性,这对理解这些环状体系的结构,特殊稳定性,以及团簇的衍生规律,有机、无机半导体芳香性核的合成都具有重要的指导意义。

4.2.2 半导体团簇体系芳香性的研究

方法及结果讨论:

本章选择平面三元环($A_3R_3^+$, $AB_2H_3^+$, $GeSiCH_3^+$)以及四元环 $A_4R_4^{2+}$ 模型化合物($A=Ge, Si, C, R=H, SiH_3$),采用二级微扰理论从头算方法 MP2 水平上,在 6-311+G(d) 的基组上进行结构完全优化,获得它们的基态如图 4.2 所示。我们对有些模型化合物的芳香性的研究中,本文采用比密度泛函方法更为严密的微扰理论对以上体系进行系统地研究。

首先,我们采用 MP2 (Moller-Plesset Second Order Perturbation theory) 对模型分子($A_3R_3^+$, $A_2BR_3^+$, $GeSiCH_3^+$, A_3R_3Ha , $A_4R_4^{2+}$) ($A=B=Ge, Si, C, R=CH_3, SiH_3, Ha=F, Cl, Br$) 等体系的基态进行探讨,发现相应的三元或四元环最稳定,其结构如图 4.2 图所示。为了定性与定量的研究这些基态的芳香性,我们选用 GIAO (Gauge-independent atom orbital) 方法,在密度泛函 B3LYP-6-311+G (3DF) 水平上,计算了核磁化学位移,获得了环中心的虚拟原子的 NICS 值,按照规定,如计算值的负值若为很大的负数,则表明,体系具有芳香性。图 4.3 表示体系的最高占有轨道-离域 π 分子轨道。

表 4.1 列出了基态的机构参数和计算的 NICS 值。类似于环丙烯阳离子 $C_3H_3^+$,在 MP2 (FULL) -6-311+G (D) 水平上 $Si_3H_3^+$ 及 $Ge_3H_3^+$ 的基态都为正三角形 ($2, D_{3h}, 'A_1'$),

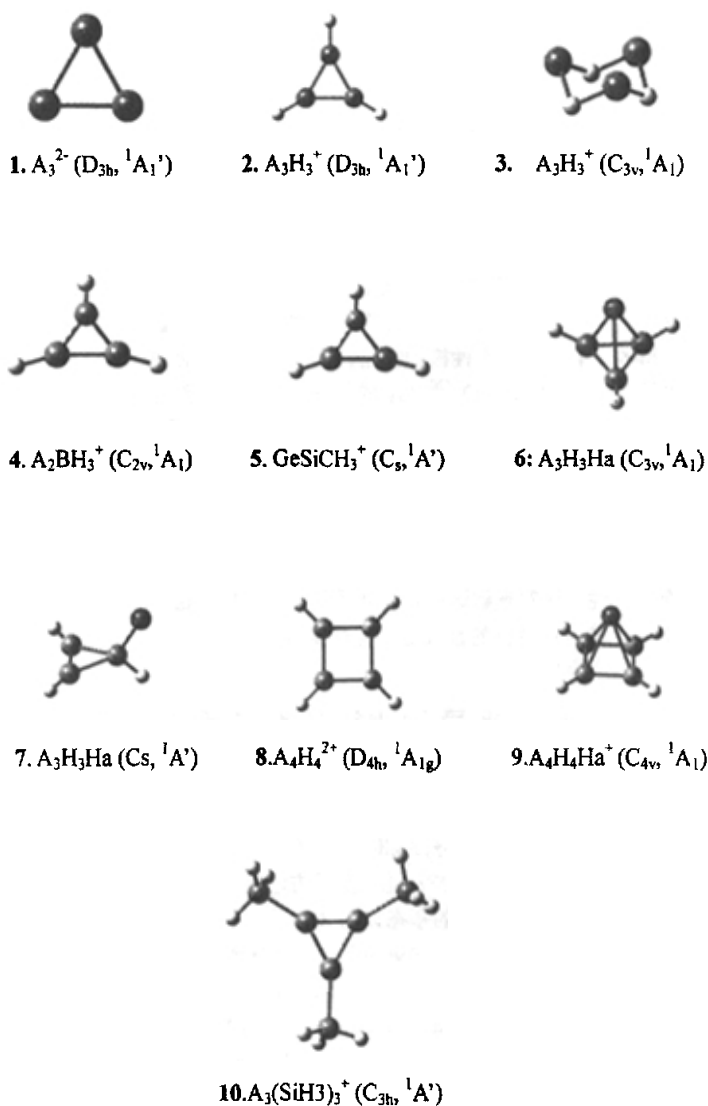


Fig. 4.2 some of the optimized structures obtained for three- and four-membered ring systems. Atoms on rings represent $A=C$, Si , and Ge , atoms on the 3-fold axis in 6 and 4-fold axis in 9 stand for $Ha=F$, Cl , and Br , H atoms are presented as the smallest balls.

比相应的H—桥键的三维椅式结构($3, C_{3v}$, 1A_1)在能量上分别低36.62、10.25kcal/mol, 而在基组 6-311++G (3DF, 2P), 平面正三角形结构的 $Ge_3H_3^+$ 比其三维椅式结构低8.43kcal/mol. 我们获得的基态和以前报道的密度泛函预测结果顺序相反, 文献^[11]报

Ge_3H_3^- 的 H—桥键的三维椅式结构比平面正三角形结构更稳定, 两者的能量差为 17.40Kcal/mol。为了比较不同方法上的差异, 我们也采用了密度泛函方法 B3LYP-6-311++G (2D, 2P) 优化了同一体系的结构, 发现在密度泛函水平上椅式结构比平面正三角形结构低 9.54kcal/mol, 与上文献报道的顺序相同。

基于下面三方面的原因, 本文得到的 MP2 结果更可靠: 首先, MP2 方法计算包括了内层电子在内的全电子相关能, 而文献 24 中 B3LYP 方法使用了“冻芯”势近似; 第二, 对带电子离子体系及激发态体系, mp2 方法在原理上比 B3LYP 更可靠, 后者容易因选择有

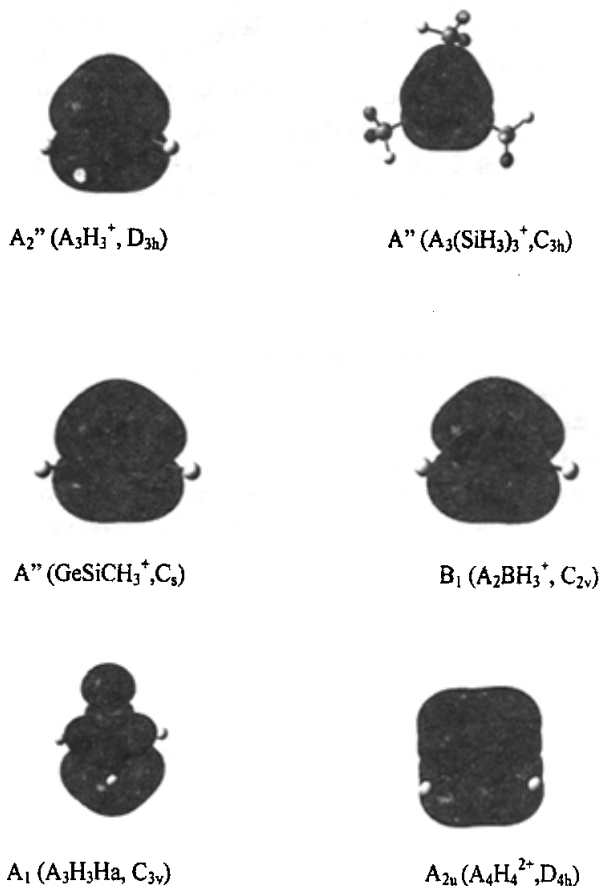
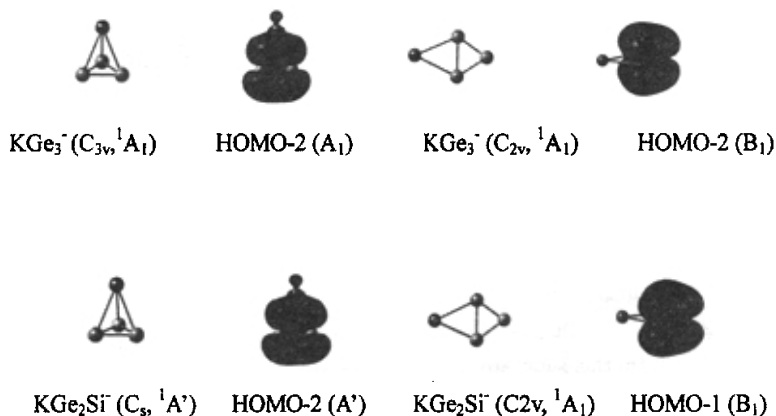


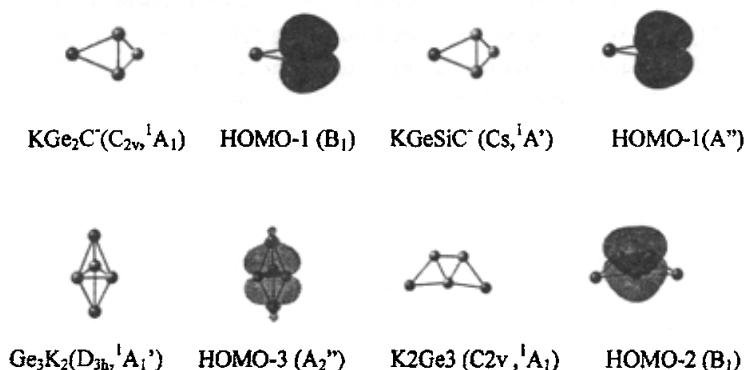
Fig. 4.3. The doubly occupied delocalized orbitals (HOMOs) of D_{3h} $A_3H_3^+$, C_{3h} $A_3(Si_3H_3)^+$, C_s $GeSiCH_3^+$, C_{2v} $A_2BH_3^+$, C_{3v} A_3H_3Ha , and D_{4h} $A_4H_4^{2+}$ (A=Ge, Si, C). Atoms are presented in the same way as in Fig. 4.2.

限基组而产生人为极小值。三维椅式结构比平面正三角形结构更稳定可能源于 B3LYP 方

案中特殊的电子相关作用函数形式及文献 24 处理含重金属元素体系时从 Ge 开始使用了赝势基组。最要的原因在我们的 MP2 预测结构与实测的 Ge_3 正三角形结构单元的良好吻合：在正三角形结构中，MP2 计算值 Ge-Ge 键长为 2.328Å，与实验值 2.326Å 仅差 0.002Å，而 B3LYP 相应键长为 2.361Å，差别高达 0.045Å，为了更好的模拟 A_3 正三角形结构单元所在的实际化学环境，我们用 $\text{A}_3(-\text{SiH}_3)_3^+$ ($\text{A}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) 阳离子 (10) 的能量。正如表 4.1 所示，A-A 键长仅出现稍微增加。例如，对 Si_3^+ 结构单元，Si-Si 键长从 2.196Å 增加到 2.219Å，对 Ge_3^+ 结构单元，Ge-Ge 作用距离从 2.328 增加到 2.343Å。而化学键的基本特征，包括离域 Π 键，(从 A_2'' 变化为 A'') 也得到很好的保持。应该注意， $\text{Ge}_3(\text{SiH}_3)_3^+$ 的优化键长 $\text{RGe-Ge}=2.343$ 和 $\text{RGe-Si}=2.416\text{Å}$ 和实测的相应键长 (17-18) 均较好一致。还应该注意，在 Mulliken 原子净电荷布居分析表明， $\text{Ge}_3(\text{SiH}_3)_3^+$ 的单位正电荷主要集中在环外的三个 Si 原子上，(均为 0.448e) 而在 Ge_3H_3^+ 中三个 Ge 原子均分了单位正电荷，类似的 $\text{Si}_3(\text{SiH}_3)_3^+$ 情况也一样。本论文中获得的有关 $\text{Si}_3(\text{SiH}_3)_3^+$ 、 $\text{Ge}_3(\text{SiH}_3)_3^+$ 的结果在将来实验的结构确具有重要的指导意义。在优化的 $\text{Si}_3(\text{SiH}_3)_3^+$ 中，Si-Si 键长为 2.219Å，介于实测 Si=Si 双键和 Si-Si 单键 2.367Å^[25] 这是由于环体系存在芳香性，从而导致键长平均化。

类似于 A_3H_3^+ ，二元杂环 $\text{C}_{2v} \text{A}_2\text{BH}_3^+$ (4) 和三元杂环 GeSiCH_3^+ (5)，都具有 $3\text{C}-2\text{e}$ (三中心两电子键， π 键)，其分子轨道对称性的不可约表示为 B_1 和 A'' ，从几何结构参数来看，由于离域 Π 电子的存在产生环流效应，使得阳离子出现明显的键长与键角的平均化^[8]。如在 GeSiCH_3^+ (5) 中，Ge-Si-C 从 GeSiC 中性团簇 MP2 水平上为 113° (DFT 水平上为 126°)，而在芳香性阳离子中仅为 75° ，介于 $60-113^\circ$ 之间，而相应的 Ge-Si 键长由非芳香性中性团簇的 2.920Å 锐减到 2.208Å，(此键长刚好落在 Si-Ge 的单键、双键之间)。从 Mulliken 的原子重叠布居分析表明，它们存在强的化学键合作用。其它 A_2BH_3^+ 阳离子中 A_2B 核骨架中等腰三角的 A-A，A-B 键长也介于典型单键和双键之间。这些情况表明，离域 Π 电子的存在，使芳香性环中键长发生平均化，键长变短了，键角变小了，键合更加牢固了。



Fig.4.4 π orbitals of heterocyclic systems containing one or two K atom

为了考察芳香环的稳定性,我们在沿 A_3H_3^+ 阳离子的三重轴方向增加一个面覆盖的卤原子 Ha, 形成具有 C_{3v} 对称性的 $\text{A}_3\text{H}_3\text{Ha}$ (Ha=F, Cl, Br)。所考虑的这些结构不一定是热力学稳定的, 但表 4.3 所列的键长参数表明, 芳香性核骨架依然保存完好, 其中 Ha 与 A_3H_3 核骨架的作用基本上属于静电作用(从 Mulliken 原子净电荷可发现)。从图 4.4 可以看出, 类似于 A_3H_3 , 中性的 $\text{A}_3\text{H}_3\text{Ha}$ 团簇也体现轨道对称性为 A_1 的离域 π 键特征, 且此轨道也为最高占有分子轨道 (HOMO)。进一步寻找这类中性团簇的基态, 发现其能量最低的对对应结构为一卤取代的具有平面对称性的结构 (7, C_s), 含有一个 A=A 双键与两个 A-A 单键。在 $\text{Ge}_3\text{H}_3\text{Br}$ 优化结构中, MP2 键长为 $R_{\text{Ge-Ge}}=2.409\text{\AA}$, $R_{\text{Ge-Ge}}=2.261\text{\AA}$, $R_{\text{Ge-Br}}=2.341\text{\AA}$, 与实测溴代产物的相应键长 2.420, 2.274 及 2.425 $\text{\AA}$ (23) 良好吻合, 差别主要源于理论模型化合物简单地用氢原子代替了大的 $^t\text{Bu}_3\text{Si}$ 基团。 C_s 的 $\text{Ge}_3\text{H}_3\text{Br}$ 中的 Ge-Br 键长 2.425 $\text{\AA}$ 远远短于异构体 (C_{3v}) 中的对应键长 3.208 $\text{\AA}$ 。

表 4.1 和表 4.2 列出了研究体系的核独立化学位移 NICS 值, 按照规定, 我们取了计算值的相反数, 不难发现, 它们都为负数, 而且绝对值也很大, 表明模型分子模型分子 (A_3R_3^+ , A_2BR_2^+ , GeSiCR_3^+ , $\text{A}_3\text{R}_3\text{Ha}$, $\text{A}_4\text{R}_4^{2+}$ A=B=Ge, Si, C, R=CH₃, SiH₃, Ha=F, Cl, Br) 都有很强的芳香性。从 NICS 的绝对值变化趋势看, 对同样的半导体骨架, NICS 的绝对值按 Ha=F, Cl, Br 顺序减少, 这可能是由于这些卤原子的孤对电子对核磁性质影响由强到弱。直接与半导体原子相键合的氢原子由于处在平面外围, 远离卤原子, 因此所受的影响较弱, 氢原子的化学位移几乎不变 (介于 21-24 ppm)。

在计算同键反应芳香性稳定化能时 (HASE), 我们依然采用文献 24 中的方程 (方程 1)。在 MP2 水平上, 对于 A_3H_3^+ 体系 (A=C, Si, Ge), 计算的 HASE 分别为 66.10, 37.82J 及 36.43kcal/mol, 在变化趋势上与文献 24 中的密度泛函预测顺序一致。最大的差别出现在 Ge_3H_3 上, 我们的 MP2 结果表明, 具有相同结构 (平面正三角形) Ge_3H_3^+ 和 Si_3H_3^+ 的 HASE 仅差 3.7% (与 Si 和 Ge 的原子半径差 4% 接近!), 表明二者具有接近的芳香性, 而按照 H-桥键椅式计算, 在 B3LYP 水平上, Ge_3H_3^+ 的 HASE 比相同结构 Si_3H_3^+ 要低 10.4%, 即前者

Table 4.1 Optimized MP2 bond lengths (in Å) and calculated nucleus independent chemical shifts NICS at the ring center (in ppm) for A_3^{2-} anions (D_{3h}), $A_3H_3^+$ (D_{3h}) AND $A_3(SiH_3)_3^+$ cations (C_{3v}), A_3H_3Ha neutrals, (C_{3v}), and $A_4H_4^{2-}$ (D_{4h}) and A_4HaHa^+ (C_{4v}) cations ($A=C, Si, Ge; Ha=F, Cl, Br$). Absolute chemical shifts for H atoms are also tabulated. ($A_3R_3^+$, $A_2BR_3^+$, $GeSiCR_3^+$, A_3R_3Ha , $A_4R_4^{2+}$) ($A=B=Ge, Si, C, R=CH_3, SiH_3$).

Clusters	Structure	Bond length			Chemical shifts	
		A-A	A-H	A-Ha	NICS	HH
C_3^{2-}	1	1.442			+195	
$C_3H_3^+$	2	1.372	1.082		-23	21
C_3H_3F	6	1.368	1.076	2.275	-24	23
C_3H_3Cl	6	1.369	1.077	2.776	-18	22
C_3H_3Br	6	1.370	1.078	2.943	-17	22
$C_3(SiH_3)_3^+$	10	1.392	1.473	1.908	-20	27
			Si-H	C-Si		H-Si
Si_3^{2-}	1	2.329			-5	
$Si_3H_3^+$	2	2.196	1.477		-23	24
$Si_3H_3^+$	3	2.543	1.671		-	-
Si_3H_3F	6	2.189	1.478	2.451	-23	24
Si_3H_3Cl	6	2.184	1.478	3.028	-20	24
Si_3H_3Br	6	2.184	1.478	3.172	-7	24
$Si_3(SiH_3)_3^+$	10	2.219	1.477	2.367	-17	27
			Si'-H	Si-Si		H-Si
Ge_3^{2-}	1	2.492			-6	
$Ge_3H_3^+$	2	2.328	1.532		-19	22
$Ge_3H_3^+$	3	2.722	1.770		-	-
Ge_3H_3F	6	2.316	1.533	2.486	-19	21
Ge_3H_3Cl	6	2.317	1.533	3.036	-16	22
Ge_3H_3Br	6	2.318	1.533	3.208	-14	22
$Ge_3(SiH_3)_3^+$	10	2.343	1.474	2.416	-14	27
			Si-H	Ge-Si		H-Si
$Si_4H_4^{2-}$	8	2.269	1.475		-8	22
$Si_4H_4F^+$	9	2.251	1.476	2.353	-13	23
$Si_4H_4Cl^+$	9	2.242	1.474	2.893	-4	23
$Ge_4H_4^{2-}$	8	2.371	1.526		-6	20
$Ge_4H_4F^+$	9	2.348	1.526	2.432	-11	22
$Ge_4H_4Cl^+$	9	2.345	1.524	2.905	-4	22

Table4.2 Optimized bond length r (in Å) and bond angles α (in degree) at MP2(FULL)/6-311+G(d) level and the calculated nucleus independent chemical shifts (NICS in ppm) at the ring centers for $A_2BH_3^+$ and $GeSiCH_3^+$ cations using the GIAO approach at B3LYP/6-311+G(3df) level.

Cluster	Structure	Bond length			NICS
		RA-A	RA-B	A(A-B-A)	
$GeSi_2H_3^+$	4	2.201	2.258	58.4	-22
$Ge_2SiH_3^+$	4	2.326	2.262	61.9	-20
$Si_2CH_3^+$	4	2.145	1.775	74.4	-21
$Ge_2CH_3^+$	4	2.278	1.863	75.2	-16
$SiC_2H_3^+$	4	1.393	1.747	46.9	-19
$GeC_2H_3^+$	4	1.375	1.835	44.8	-15
$GeSiCH_3^+$	5	1.870 C-Ge	1.770 C-Si	74.6 Ge-C-Si	-19

的芳香性明显弱于后者,产生这一明显差别的根源在于两种理论模型下团簇的基态结构不同: $Ge_3H_3^+$ 和 $Si_3H_3^+$ 在 MP2 水平上都是 D_{3h} 的平面三角形,仅有的差别就是因原子半径不同导致芳香性稍有不同,而在 DFT 水平上, $Ge_3H_3^+$ 的最低能量结构对应于三维的椅式结构 (C_{3v})。比较 HASE 和 NICS 两个芳香性判据,它们的绝对值越大,说明芳香性越强,而且,它们之间对应成比例。本论文结果表明,相应芳香性随着 A= C, Si, Ge 半径增大顺序而一致减少,但并未发现它们对应成比例。

一个值得注意的问题即是 $C_3H_3^+$ 和 $Si_3H_3^+$ 分子几乎具有同样的 NICS 值 (-23ppm)。但是前者的芳香性稳定化能 (66.10 kcal/mol) 比后者要高得多,这说明本文得计算值只能作为定性判断,而不能作为严格意义上得定量判据。

对于 D_{4h} 对称性得正方形 $A_4H_4^{2+}$ (8), 和 C_{4v} 正四棱锥 $A_4H_4Ha^+$ (9) 阳离子均有 A_1 分子芳香性核,在分子垂直方向上,也有一个离域的 Π 轨道,四元环中心的 NICS 值也为负数,只是绝对值比三元环的小得多。对于 $A_4H_4^{2+}$ 来说,其基态为平面的 D_{4h} 的正方形。计算结果表明,它的 NICS 值沿着垂直其分子中心对称轴方向有规律的变化,当离开 A_4 骨架平面约为 0.8Å 时,对应的 NICS (对 $Si_4H_4^{2+}$) 值最高,为 -10PPM,对于 $Ge_4H_4^{2+}$ 来说,则为 -9PPM。这种现象不难理解,因为在垂直方向上, σ 键对环内外加核磁的屏蔽作用锐减,而环状 Π 键对磁场的屏蔽作用先是逐步增强,再逐步减弱 (这是由于 Π 轨道的形状引起的)。当

H 原子被体积大的有机基团 R 取代时, 由于空间位阻的存在, A_4 子分子部分可能保持正方形或畸变的正方形骨架。以上所有的计算用 Gaussian98^[27] 完成

4.2.3 主要结论与展望:

本文利用从头算在 MP2/6-311+G (D) 水平上对半导体团簇模型化合物 $A_3R_3^+$, $AB_2H_3^+$, $GeSiCH_3^+$ 及四元环 $A_4R_4^{2+}$ ($A=Ge, Si, C, R=H, SiH_3$) 阳离子体系进行结构优化, 确定其基态构型 (图 4.1)。并从分子轨道的组成与对称性, 分子的稳定化能, 分子的几何结构 (键长, 键角平均化)、最主要利用其特殊的核磁性质 NICS, 全面的系统地探讨与确定了这些模型化合物的芳香性。这些结构可以认为是在 D_{3h} A_3^{2+} (1), C_{2v} A_2B^+ 或 C_s $GeSiC^+$ 14 价电子体系环上键合三个 H^+ 或 SiH_3^+ 而形成的, 12 个价电子用于形成 σ 键, 剩下的两个价电子占据最高分子轨道 (HOMO), 形成一个垂直于分子平面, 完全离域的 Π 轨道。由于这些完全自由的环流电子的存在, 导致环内核磁屏蔽效应。NICS 值都为负值, 充分表明这些半导体团簇模型化合物都是芳香性化合物。14 价电子的结构单元 $A_4H_4^{2+}$ 的基态为平面正方形, 其 NICS 值表明它也是芳香性环, 只是芳香性较三元环弱。半导体团簇的芳香性的模型化合物应该扩展到更大体系如: D_{3h} 的五元环 $A_5H_5^-$ 阴离子和中性的 D_{3h} A_5H_5 平面环, 以及三维的团簇体系如 Ge_{10}^{2+} (NICS=-50.8PPM) 等, 这些模型化合物几何中心的 NICS 值表明它们都是芳香的。中性的团簇 Si_n 及 Ge_n (n 大于或等于 5 时) 都是三维的基态结构, 这些高对称性的基态结构表面也都是三元或四元平面组成, 它们的芳香性有待进一步的实验与理论的探讨。

提出半导体团簇核骨架的芳香性概念, 不仅拓宽了芳香性的意义与实用范围, 而且可能将芳香性结构从平面或链状共轭体系扩展到立体结构, 可以开辟出一个新的化合物领域, 产生新一批结构新颖、性能独特的化合物。例如, 最近含半导体元素的杂环体系化合物^[20-22]的不断被合成出来就是一个生动的实例。

参考文献:

- [1] Paul von Rague Schleyer, *Chem Rev.* 101(5), 1115-1117, 2001.
- [2] R. Bruce King, *Chem. Rev.* 101(5), 1119-1152, 2001.
- [3] John R. Bleeke, *Chem. Rev.* 101(5), 1205-1228, 2001.
- [4] Tadeusz marek Krygowski and Michal Ksawery cyranski, *Chem. Rev.* 105(5) 2001.
- [5] Frank De Proft and Paul Geerlings, *Chem. Rev.*, 101(5), 1451-1464, 2001.
- [6] *Phil. Trans. R. Soc. London*, 440, 1825.
- [7] Schleyer, P. V. R., Hai-jun. Jiao, *Pure Appl. Chem.* 28, 209, 1996. and references therein
- [8] P. V. R. schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H-J. jiao, N. J. R. V. e. Hommes., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 6318, 1996
- [9] *Nagase. S., Ito. K. *Chem. Phys. Lett.* 126, 43, 1986, Warren. D. S., Gimarc, B. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 5378, 1992.
- [10] Wolinski. K., Hilton. J. F., Pulay. P., *J. Am. Chem. Soc.* 112, 8251, 1990.
- [11] *Chem. Rev.* 101(5), A Review on aromaticity, 1115-1541, 2001.
- [12] X. Li, A. E. Kuznetsov, H. F. Zhang, A. I. Boldyrev, L-S. Wang, *Science*, 291, 859, 2002.
- [13] X-W. Li, W. T. Pennington, and G. H. Robinson., *J. Am. Chem. Soc.* 117, 7578, 1995,
- [14] Y. Xie, P. R. Schreiner, H. F. SchaeferIII, X. -W. Li and G. H. Robinson., *J. Am. Chem. Soc.* 118:10635-10639. 1996.
- [15] X. -W. Li, Y. Xie, P. R. Schreiner, K. D. Gripper, R. C. Crittendon, C. F. Campana, H. F. Schaefer, *Organometallics*, 15:3798, 1996, .
- [16] Y. xie, P. R. Schreiner, H. F. SchaeferIII, X. W. Li, G. H. Robinson., *Organometallics* 17, 114, 1998.
- [17] A. Sekiguchi, M. Ichinohe., *Science*, 275, 60-61, 1997.
- [18] M. Ichinohe, N. Fukaya and A. Sekiguchi., *Chem. Lett.*, 1045-1046, 1998.
- [19] X. Li, H. -F. Zhang, L-S. W. A. E. Kuznetsov, N. A. Cannon, A. I. Boldyrev., *Angew. chem. int. eds.*, 2001, 40(10):1867-1870.
- [20] Vladimir. Ya. Lee, Masaaki Ichinohe, and Akira. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 9962, 2002
- [21] Helmut. Schafer, Wolfgang Saak, and Manfred Aweidenburch, *Angew. Chem, Int. Eds*, 39(2) 3703, 2000.
- [22] Rainer Koch and Manfred Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41(11), 1861, 2002.
- [23] A. sekiguchi, Y. Ishida, N. fukaya and M. Ichinohe. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 1158. 2002.
- [24] E. D. Jemmis and G. N. Srinivas., *J. Am. Chem. Soc.*, 117: 11361, 1995.
- [25] M. Ichinohe, T. Matsuno, A. Sekiguchi. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38:2194-2196, 1999.
- [26] T. Iwamoto, C. Kabuto and M. Kira., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999., 121:886-887.
- [27] *Gaussian 98, Revision A.9*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G.

- E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. A. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [28] Si-Dian Li, Hong-Lang Yu, H-SH. W, Zh-H, Jin. An ab initio Investigation on Aromaticities in Semiconductor systems. *Journal of Chemical Physics*, 117:9345-9347, 2002.

鸣 谢

本论文是在敬爱的导师李思殿教授的亲切关怀和耐心指导下完成的,李老师始终是一位和蔼可亲,既严肃又宽容,严谨务实、精益求精的长辈,导师不仅传授我专业知识,而且常常教我做人的道理,学生在此表示衷心的感谢和良好的祝愿。

在山西大学分子所学习的三年,是愉快和充实的,这里有德高望重的老师们:博导杨频教授,杨斌盛教授,高飞老师,张治伟老师,范英芳老师,朱苗力老师,韩大雄老师等,他们严谨的治学精神和兢兢业业的敬业精神无时无刻不在鞭策、鼓励和感染着我,我的每一点进步都离不开他们的教诲。

三年中,与本届同学魏毅斌博士,阴彩霞博士,周春琼,丰九英,桑瑞利,许临萍,张晔,李敏,黄巍,安军,韩国栋,邵江,王雷明硕士等友好相处,他们无论在学习和生活上都给我有益的帮助和诸多方便,感谢的同时,祝福他们平安幸福,学业有成。

另外,我还要感谢含辛茹苦的父母,以及鼎力资助的姐夫和妹妹们,是他们的关心与支持,才使得我的工作得以顺利完成。

庾弘朗

二零零三年六月

STATEMENT

The work described in this thesis was carried out at Shanxi University, between Sept 2001 and June 2003, under supervision of Professor Li Si Dian. Unless otherwise stated, it is the work of the author and has not been submitted in whole or part for any other degree as this or other university.

Signed

Yu Hong Lang