

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.03.018

Mg 掺杂硅团簇 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 的结构和电子性质研究

阮文, 刘绥红, 宋红莲, 金仕显
(井冈山大学数理学院, 吉安 343009)

摘要: 运用杂化密度泛函 B3LYP 理论方法, 在 6-311+G(d, p) 基组水平上对 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 多种低能异构体进行优化, 获得了各个尺寸下团簇的最低能量结构, 并研究 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 的结构特点和电子性质. 结果表明单个镁原子掺杂硅可得到稳定的二元掺杂团簇.

关键词: 密度泛函理论; Mg 掺杂硅团簇; 几何结构; 电子性质

中图分类号: O641; O561.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)03-0527-06

Theoretical study on the geometric structures and electronic properties of Mg doped silicon clusters

RUAN Wen, LIU Sui-Hong, SONG Hong-Lian, JIN Shi-Xian
(School of Mathematics and Physics, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China)

Abstract: The geometric structures and electronic properties of $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) are studied by using the Becke's three-parameter exchange functional and Lee-Yang-Parr correlation functional (B3LYP) method of the density functional theory (DFT) at the 6-311+G(d,p) set basis level. And several lower energy geometric structures of the $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) are obtained. The results show that the lowest energy structures of the silicon clusters doped with only one magnesium atom can exist stably.

Keywords: Density functional theory; Mg doped silicon clusters; Geometric structures; Electronic properties

1 引言

硅和镁是元素周期表中重要的元素之一. 硅是地壳中除氧外含量最多的元素, 高纯的单晶硅是重要的半导体材料, 广泛用于微电子行业. 而镁作为某些合金中的主要元素, 在铸造、机械加工、耐腐蚀等方面具有良好的性能^[1], 并且镁合金具有优于铝合金的磁屏蔽性能和更良好的阻隔电磁波功能, 具有高的阻尼和吸震、减震性能有极好的吸收能量的能力, 可吸收震动和噪音, 保证设备能安静工作, 所以镁合金在生活和军事领域被广泛使用. Mg 和 Si

除可作为单质和合金材料使用外, 它们还可以合成在性能上非常突出的热电材料 Mg_2Si . Mg-Si 系化合物的研究早在 1936 年 Mott 等就已经从固体的角度提出, 1953 年合成了单晶 $MgSi$ 化合物. 近年来研究发现 Mg_2Si 是 $MgSi$ 合金中唯一稳定的金属相^[2], 其晶体结构呈 CaF_2 型(为面心立方), 晶格常数为 6.351 \AA ^[3-4]. 作为一种优秀的中温域热电材料^[5], 有较大的塞贝克系数、低电阻率、低热导率. 在资源和环境保护方面相对于 PdTe 和 ZnSb 来说, Mg 和 Si 在自然界中的储藏量丰富, 不会造成资源枯萎, 且无毒无污染, 价格低廉.

收稿日期: 2016-10-31

基金项目: 国家自然科学基金(11364023); 江西省教育厅科技研究项目(GJJ160737); 井冈山大学博士科研启动基金(JZB11003); 江西省大学生创新创业训练项目(赣财教指[2014]57号); 江西省自然科学基金项目(20171BAB201020)

作者简介: 阮文(1970-), 男, 江西吉安人, 教授, 博士, 主要从事分子结构和原子团簇的研究. E-mail: ruanwensongyan@126.com

由于硅原子的最外层电子数是 4, 其中 3s, 3p 轨道各有 2 个, 在以单键形成化合物时与其他原子共用 4 个电子, 使体系处于 8 电子的稳定结构中. 为了使能量处于一个较低的状态, 3s 中一个电子先发生跃迁, 接着 3s 和 3p 轨道杂化, 形成 4 个杂化轨道导致它们之间的作用力倾向于 sp^3 杂化, 并且表面富含悬挂键使它们的化学性质更活跃, 导致硅团簇不稳定^[6]. 早期有人认为, 这种缺陷可以通过合适地过渡金属掺杂硅团簇来解决, 使它具有稳定的笼状结构. 近年来, 大量的研究也表明, 硅团簇的结构的确可以通过适当地掺杂来改变^[7-9], 使其性质稳定. 碱土金属掺杂团簇的研究越来越被科学工作者所重视^[10], 张帅等^[11]最近采用密度泛函理论研究了两个镁原子掺杂硅团簇 Mg_2Si_n ($n=1\sim 9$) 的结构与稳定性等物理化学性质. 然而, 在硅团簇中掺杂单个镁原子, 其结构和性质将会变得如何呢? 目前为止, 在理论及实验上还均未见报道. 本文从第一性原理出发, 利用密度泛函 B3LYP 方法对 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 的几何结构和电子性质进行理论研究, 期望为 Mg-Si 系材料实验研究提供一些可靠的理论数据.

2 计算方法

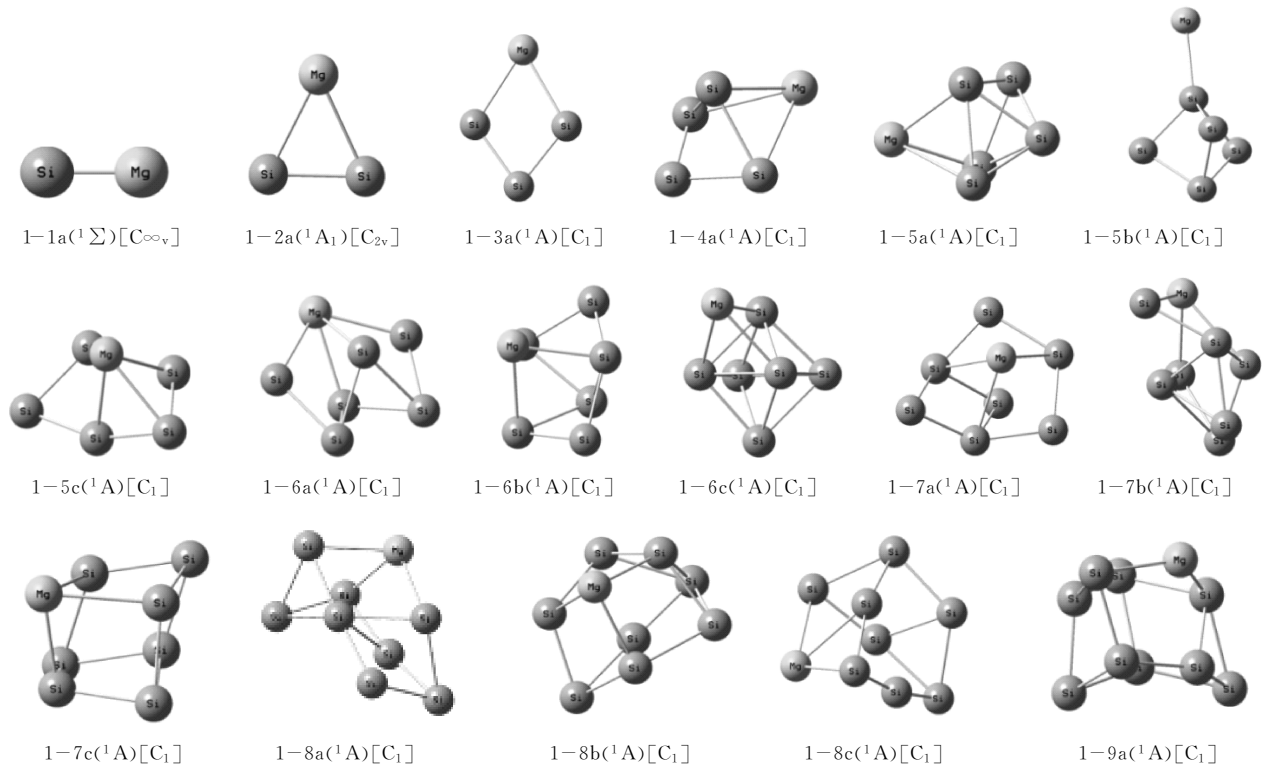
本文采用含电子交换相关项的杂化密度泛函 B3LYP 方法, 研究 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 团簇的量子

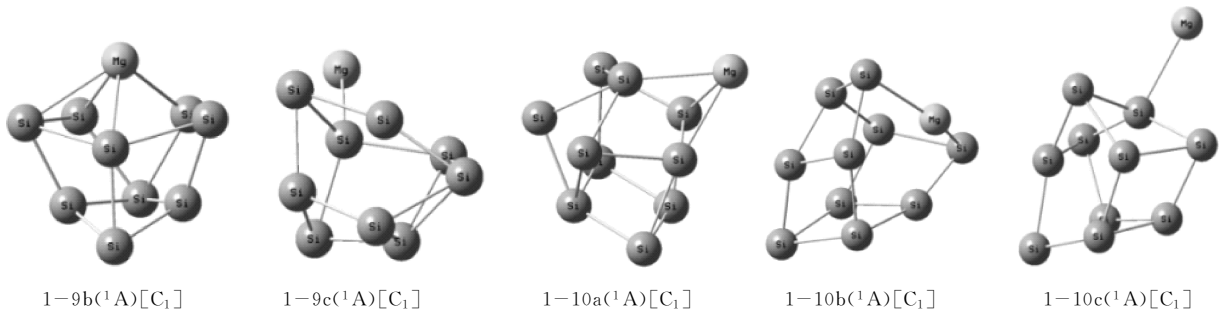
化学性质. 首先利用 GaussView 程序对 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 团簇设计出各种不同的平面和立体构型, 运用 Gaussian09 程序包^[12]在较低水平的基组上进行结构优化. 为了使计算结果和精度更高, 再选择 6-311+G(d,p) 基组, 对可能存在的构型进一步进行结构优化和频率计算. 在设计构型时先设计出简单的 $MgSi_n$ ($n=1\sim 3$) 结构, 通过优化计算出 Si-Si 键之间距离和 Si-Mg 键之间的距离. 其次再参考已公开发表的文献中找到的最低能量的硅团簇 Si_n 模型, 采用添加、取代等方式, 并结合自己的设计模型, 综合已知的各个键的粗略长度设计出 $MgSi_n$ ($n=4\sim 10$) 的结构. 在计算过程中, 为了使计算结果不会有太大的偏差, 对使用了弥散函数基组情况采用紧束缚限制对计算进行强制完全收敛. 然后针对不同的异构体构型和多种自旋多重态进行结构优化, 把能量最低的结构确定为团簇的基态结构. 最后把所有优化好的基态结构, 进行能量和频率分析.

3 计算结果

3.1 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 团簇的几何构型

通过计算, 得到多个 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 团簇的稳定结构. 图中按照尺寸大小依次列举出了几个能量较低的结构, 根据能量的高低不同对它们进行编号 a、b、c, 能量最低结构为 a.



图1 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 团簇的结构Fig. 1 Structures of $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) clusters

优化后的基态 $MgSi$ 结构如图 1-1a, 其电子态为 $^1\Sigma$, Si-Mg 键长为 2.56 \AA , 形状为直线型. 基态 $MgSi_2$ 优化后的结构如图 1-2a, 其电子态为 1A_1 , 结构为 C_{2v} 对称的平面三角形. Mg-Si 键和 Si-Si 键长分别为 2.60 、 2.60 、 2.52 \AA . 基态 $MgSi_3$ 的结构如图 1-3a 所示, 其电子态为 1A , 结构呈 C_1 的平面菱形, 含有 2 个 Mg-Si 键及两个 Si-Si 键, 键长分别为 2.66 、 2.68 、 2.36 、 2.36 \AA .

优化后 $MgSi_4$ 的基态结构如图 1-4a 所示, 电子态为 1A , 可以看出其结构是在 3a 的基础上吸附一个 Si 原子, 以 C_1 对称性的帽状立体结构. $MgSi_5$ 的基态结构如图 1-5a 所示, 电子态为 1A , 它的结构是在 4a 的基础上吸附一个 Si 原子形成的. 低能异构体 1-5b 是在帽状结构上吸附一个 Mg 原子形成 C_1 对称的构型. 低能异构体 1-5c 则是一个帽状 C_1 对称的结构. 5a 的能量相比 5b、5c 分别要低 0.661 、 1.379 eV . 优化后 $MgSi_6$ 的基态结构为 1-6a, 是在 1-5c 的基础上吸附一个 Si 原子, 然后再用 Mg 原子替代边缘上一个 Si 原子所形成, 电子态为 1A , 具有 C_1 对称性. 低能异构体 1-6b、1-6c 均为 C_1 对称的立体结构, 其中 6b 的结构是以 5c 为基础, 吸附一个 Si 原子所形成, 能量相比 6a 高 0.400 eV ; 6c 是在一个四角双锥的基础上吸附一个 Mg 原子所形成的, 能量比 6a 高 0.826 eV . $MgSi_7$ 优化后的基态结构如 1-7a, 是在 1-6b 的基础上吸附一个 Si 原子所形成, 电子态为 1A , 为 C_1 对称的立体结构. 低能异构体 1-7b 则可看成是在三棱柱的基础上吸附一个 Mg 原子一个 Si 原子形成的. 1-7c 可看成是一个以 Si 原子形成六面体上, 一个 Si 原子被一个 Mg 原子替代所形成. 相比 1-7b、1-7c 来说, 1-7a 的能量要低 0.229 、 0.520 eV . $MgSi_8$ 优化后的基态结构 1-8a 是电子态为 1A 的 C_1 对称的立体图形, 是在 7c 的基础上吸附一个 Si

原子形成. 低能异构体 1-8b 同样是在 7c 结构的基础上吸附一个 Si 原子形成的, 能量相对于 1-8a 高 0.044 eV . 低能异构体 1-8c 电子态为 1A , 能量相对于 8a 高出 0.283 eV . $MgSi_9$ 优化后的结构如图 1 所示, 基态结构 1-9a 的原子态为 1A , 是在 1-8b 的基础上吸附一个 Si 原子形成的立体图形, 低能异构体 1-9b 形状似帽子, 电子态为 1A , 对称性为 C_1 , 能量比 1-9a 高 0.029 eV . 低能异构体 1-9c 是以 1-8b 为模型填充 Si 原子, 然后再吸附一个 Mg 原子形成, 其电子态为 1A , 对称性为 C_1 , 能量相对于 1-9a 高 0.417 eV . $MgSi_{10}$ 优化后的结构如图 1 所示, 基态结构 1-10a 的电子态为 1A , 对称性为 C_1 , 是在 8b 的基础上吸附 2 个 Si 原子所形成. 低能异构体 1-10b、1-10c 分别是 8b、9a 的基础上相应吸附 2 个和 1 个 Si 原子所形成, 电子态都为 1A , 是以 C_1 对称性的立体图形, 相比 1-10a 的能量高出 0.514 、 0.557 eV .

从 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 基态结构来看, 硅原子趋于收缩在一起构成紧凑型团簇, 镁原子总是趋于吸附在硅团簇的外表面.

3.2 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 团簇的稳定性

为研究 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 团簇基态的稳定性及随硅原子数变化的规律, 计算了相应团簇的平均结合能 E_b 、二阶能量差分 $\Delta_2 E$ 、分裂能 E_f 及前线轨道能隙 E_{gap} 随团簇尺寸的变化关系. $MgSi_n$ 团簇的平均结合能 E_b 、能量二阶差分 $\Delta_2 E$ 与分裂能 E_f 及能隙 E_{gap} 的计算公式如下^[13]:

$$E_b(MgSi_n) = [nE(\text{Si}) + E(\text{Mg}) - E(MgSi_n)] / (n+1) \quad (1)$$

$$\Delta_2 E(MgSi_n) = E(MgSi_{n+1}) + E(MgSi_{n-1}) - 2E(MgSi_n) \quad (2)$$

$$E_f = E(MgSi_{n-1}) + E(\text{Si}) - E(MgSi_n) \quad (3)$$

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (4)$$

(1)~(3)式中 $E(\text{MgSi}_n)$ 、 $E(\text{Mg})$ 、 $E(\text{Si})$ 代表相应团簇或原子的基态能量, (4)式中 E_{LUMO} 与 E_{HOMO} 分别为团簇基态电子的最高占据轨道和最低空轨道能量. 表 1 列出了基态 MgSi_n 团簇的平均结合能、能量二阶差分与分裂能以及能隙值.

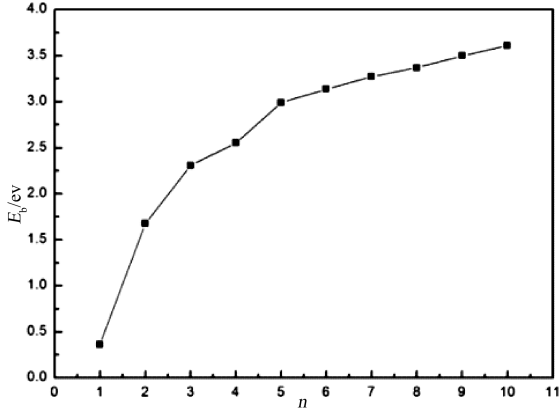


图 2 基态 MgSi_n ($n=1\sim 10$) 的平均结合能 E_b
Fig. 2 Average binding energies of MgSi_n clusters

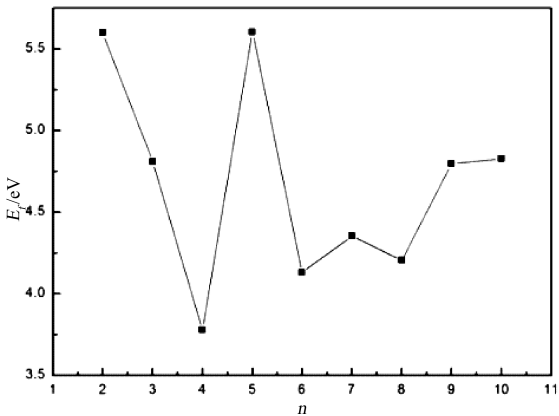


图 3 基态 MgSi_n ($n=1\sim 10$) 的分裂能 E_f
Fig. 3 Fragmentation energies of MgSi_n clusters

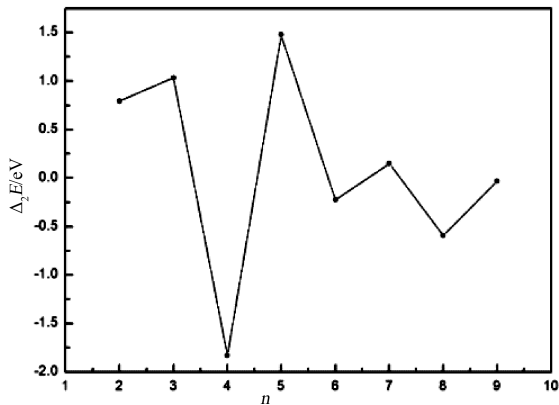


图 4 基态 MgSi_n ($n=1\sim 10$) 的二阶能量差分 $\Delta_2 E$
Fig. 4 Second differences in energy of MgSi_n clusters

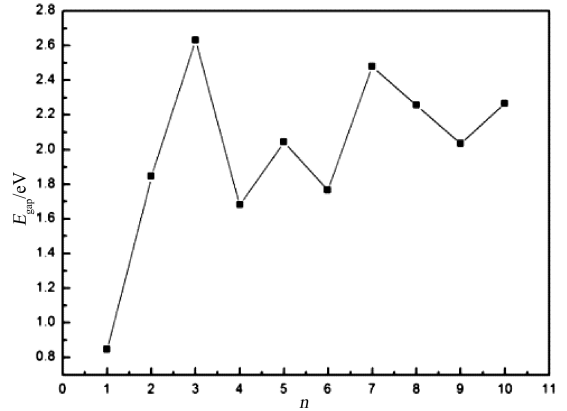


图 5 基态 MgSi_n ($n=1\sim 10$) 的能隙 E_{gap}
Fig. 5 Energy gaps of MgSi_n clusters

表 1 基态 MgSi_n 团簇的平均结合能、能量二阶差分与分裂能以及能隙

Tab. 1 Average binding energies, second differences in energy, fragmentation energies and the energy gaps of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of MgSi_n clusters

Clusters	E_b /eV	$\Delta_2 E$ /eV	E_f /eV	E_{gap} /eV
MgSi	0.5396			0.8465
MgSi ₂	2.2259	0.7922	5.6175	1.8460
MgSi ₃	2.8714	1.0327	4.8253	2.6294
MgSi ₄	3.0529	-1.8293	3.7926	1.6805
MgSi ₅	3.4778	1.4787	5.6219	2.0441
MgSi ₆	3.5708	-0.2268	4.1431	1.7657
MgSi ₇	3.6688	0.1502	4.3699	2.4808
MgSi ₈	3.7283	-0.5927	4.2196	2.2563
MgSi ₉	3.8351	-0.0315	4.8124	2.0351
MgSi ₁₀	4.0508		4.8440	2.2664

图 2 为基态 MgSi_n ($n=1\sim 10$) 的平均结合能 E_b 随团簇中硅原子数目增加的变化特征曲线. 从图可以看出 $n=1\sim 5$ 时, 平均结合能上升速度较快, 当 $n\geq 6$ 时, 其结合能依旧是上升, 但上升的速度变缓. 这说明 Mg 的掺入有利于团簇的形成, 并表明在 $n\geq 6$ 时, MgSi_n 团簇和块体材料的性质趋于一致.

图 3、图 4 给出了分裂能 E_f 和二阶能量差分 $\Delta_2 E$ 随 Si 原子数目增多而变化的特征曲线. 从分裂能 E_f 的图像中可看出 $n=5$ 时最大, 说明在 MgSi_5 中去掉一个 Si 原子需要的能量较大, 表明 MgSi_5 结构具有较好的稳定性; 而 $n=4$ 时较小, 说明在 MgSi_4 中去掉一个 Si 原子需要的能量较小, 表明 MgSi_4 结构是不稳定的. 由图 4 中能量二阶差分 $\Delta_2 E$ 随 Si 原子数目变化的特征曲线可以看出, 图像呈倒锯齿型, 当 $n=3, 5, 7$ 时出现极大值,

这说明在团簇 $MgSi_n$ 中 $MgSi_3$ 、 $MgSi_5$ 、 $MgSi_7$ 相对稳定, 其中 $n=5$ 时最大. 表明二阶能量差分和分裂能的变化规律一致.

图 5 绘出了基态 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 的能隙 (E_{gap}) 随硅原子数目增大而变化的振荡曲线, 可见当 $n=3, 5, 7$ 时出现极大值. 这些团簇的能隙出现极大值体现了它与相邻团簇比较, 化学活性趋于稳定. 这也说明在团簇 $MgSi_n$ 中 $MgSi_3$ 、 $MgSi_5$ 、 $MgSi_7$ 是相对稳定的, 为 $MgSi_n$ 团簇中的幻数团簇.

表 2 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 团簇最低能量的振动频率与红外光谱强度

Tab. 2 Vibrational frequencies and infrared spectrum intensities of the $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) clusters

Clusters	Frequency/cm ⁻¹ [IR intensity/(km/mol)]
MgSi	309.8276(Σ)[0.0035]
MgSi ₂	183.8781(a')[0.0525], 330.9162(a'')[14.5367], 507.4030(a')[19.2428]
MgSi ₃	127.2322(a)[8.4519], 226.9996(a)[3.6717], 243.3081(a)[5.8044], 304.3919(a)[1.4020], 432.7775(a)[0.0476], 492.7915(a)[5.1387]
MgSi ₄	42.0694(a)[3.6262], 92.6127(a)[3.6380], 155.3851(a)[14.9357], 226.4511(a)[6.0140], 248.4045(a)[2.8693], 252.8849(a)[0.0031], 324.4705(a)[2.1778], 443.4728(a)[1.1102], 455.1279(a)[10.8560]
MgSi ₅	70.4719(a)[5.7903], 75.6889(a)[0.0010], 155.1090(a)[0.1839], 251.3806(a)[11.0327], 273.0528(a)[6.5178], 273.8627(a)[1.0334], 288.5294(a)[0.2581], 344.0933(a)[0.8725], 355.3428(a)[4.5993], 366.2048(a)[0.0057], 431.4026(a)[5.1625], 457.7998(a)[4.2114]
MgSi ₆	81.7977(a)[0.2897], 126.3905(a)[0.000], 137.6238(a)[2.1454], 203.6714(a)[3.0215], 216.3648(a)[5.9569], 233.6563(a)[11.2280], 242.4929(a)[2.9497], 309.6754(a)[0.0985], 312.8509(a)[0.1857], 313.4336(a)[0.0007], 345.8629(a)[0.7126], 346.5279(a)[0.0842], 367.5845(a)[12.1792], 414.1665(a)[6.3166], 418.7136(a)[13.1147]
MgSi ₇	182.0388(a)[1.0696], 121.1719(a)[0.0164], 154.7264(a)[1.5635], 181.5580(a)[0.8434], 192.4313(a)[1.2223], 214.2179(a)[2.6752], 248.4062(a)[2.1097], 256.1539(a)[0.0032], 263.9752(a)[6.3564], 269.7565(a)[6.7981], 285.0773(a)[0.2387], 293.9351(a)[5.1372], 321.2301(a)[0.3618], 323.9547(a)[0.5024], 346.8548(a)[2.0619], 364.7586(a)[1.7496], 428.6381(a)[4.6908], 491.3763(a)[9.6537]
MgSi ₈	63.2562(a)[1.4901], 72.1463(a)[2.2414], 130.0333(a)[0.7500], 142.7823(a)[3.0645], 152.7457(a)[1.2128], 189.6688(a)[4.4494], 194.8097(a)[0.4123], 208.7283(a)[0.0625], 236.5299(a)[9.5292], 240.6865(a)[0.0282], 242.1927(a)[1.5483], 265.5142(a)[4.3339], 289.1208(a)[0.3950], 296.5221(a)[0.000], 311.2715(a)[0.7529], 323.6858(a)[0.2012], 324.6836(a)[1.3858], 374.1770(a)[3.2542], 384.7544(a)[3.8048], 391.3176(a)[1.6106], 515.0962(a)[1.2823]
MgSi ₉	78.9740(a)[1.1443], 87.2273(a)[1.7275], 104.6058(a)[0.1128], 140.6102(a)[1.0646], 146.5173(a)[0.9275], 165.1382(a)[1.2749], 194.6598(a)[0.8747], 213.4523(a)[1.1439], 218.1512(a)[5.2266], 241.8679(a)[4.5634], 244.7245(a)[1.3198], 264.7261(a)[1.8007], 274.5371(a)[0.6908], 297.0076(a)[1.9761], 316.5668(a)[0.4156], 318.6821(a)[1.3482], 341.1205(a)[0.9342], 349.5946(a)[0.9686], 353.9813(a)[2.4168], 380.0828(a)[1.7378], 403.9012(a)[6.6924], 418.7615(a)[5.9645], 444.0950(a)[2.9620], 469.3348(a)[4.7329]
MgSi ₁₀	31.7682(a)[2.0723], 84.0228(a)[3.4815], 103.9623(a)[2.9070], 133.6141(a)[2.1070], 153.2766(a)[4.4172], 187.5924(a)[2.2272], 191.7018(a)[2.0846], 206.9024(a)[3.2032], 218.1046(a)[0.2522], 235.2799(a)[13.1524], 244.3028(a)[2.9685], 250.7663(a)[0.5485], 255.8899(a)[1.5376], 257.7846(a)[0.3728], 259.0126(a)[0.6635], 279.4399(a)[0.3438], 287.0229(a)[1.5312], 299.3442(a)[0.6902], 311.7027(a)[0.1035], 320.4129(a)[0.0491], 327.4192(a)[2.1001], 341.1163(a)[1.7383], 361.5331(a)[6.1467], 383.7528(a)[9.3994], 387.9038(a)[0.9604], 403.6480(a)[8.2229], 449.1851(a)[7.5092]

红外光谱是由于分子中的基团吸收红外光产生振动, 致使分子的电荷分布或偶极矩变化导致分子内能级跃迁时形成的^[10,14,15], 对于了解碱土金

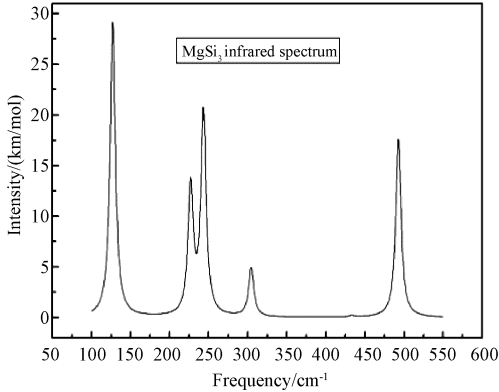
3.3 振动频率和光谱分析

计算得出了团簇的振动频率和红外光谱 infrared spectrum(IR), 表 2 中给出了基态 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 团簇的谐振频率和红外光谱强度数据, 园括号中标明了相应振动模式(如表 2 中的 Σ 、a'、a 等), 方括号中标明了相应红外光谱强度, 强度最大处的振动频率可以反映红外(IR)光谱中最强吸收峰的位置. 从表中可以看出所有团簇的振动频率均为正值, 说明了这些团簇的结构在势能面上都为稳定的点.

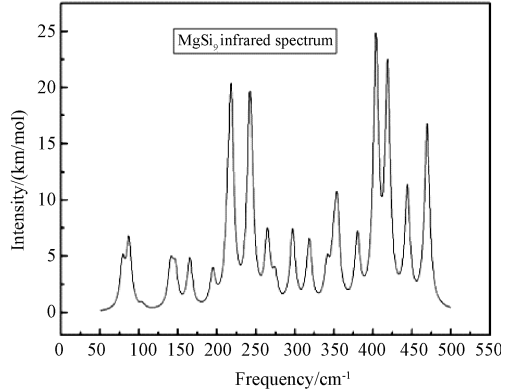
属镁掺杂硅团簇的结构稳定性有一定帮助. 对基态 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 稳定结构的红外光谱进行分析, 图 6 给出了基态 $MgSi_3$ 和 $MgSi_9$ 团簇稳定

结构的红外光谱图。

$MgSi_3$ 红外光谱如图 6a 所示, 其中有 3 个较强的吸收峰, 最强的吸收峰位于低频段内, 在波数 127.232 cm^{-1} 处, 表明 $MgSi_3$ 在全频段不是很



(6a)



(6b)

图 6 基态 $MgSi_3$ 和 $MgSi_9$ 团簇的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectrum intensities of the ground state of $MgSi_n$ ($n=3,9$) clusters

4 结 论

运用密度泛函对 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 结构优化和稳定性进行理论计算, 结果表明如下:

(1) 通过结构优化, 发现 $MgSi_n$ ($n=1\sim 3$) 为平面结构, 其它均为立体结构, 硅原子趋于收缩在一起构成紧凑型团簇, 镁原子作为掺杂剂总是趋于吸附在硅团簇的表面。

(2) 从平均结合能 E_b 、能量二阶差分 $\Delta_2 E$ 、分裂能 E_f 与能隙 E_{gap} 发现在团簇 $MgSi_n$ ($n=1\sim 10$) 中, $n=3,5,7$ 相对比较稳定。

(3) 从基态结构的红外光谱来看, $MgSi_9$ 、 $MgSi_6$ 和 $MgSi_4$ 团簇在全波段内较强的吸收峰较多, 在整个频段内活性较强, 而 $MgSi_3$ 、 $MgSi_5$ 和 $MgSi_7$ 在全波段内较强的吸收峰较少, 活性较弱, 表现出较好的稳定性。

参考文献:

[1] 阎峰云, 张玉海. 镁合金的发展及其应用[J]. 现代制造技术与装备, 2007(4): 13.
 [2] 崔忠圻, 刘北兴. 金属学与热处理原理[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004.
 [3] Mariora C D, Andersen S J, Jansen J, *et al.* Atomic model for GP-zones in Al-Mg-Si system [J]. *Acta Mater*, 2001, 49: 321.
 [4] 高英俊, 李云雯. Al-Mg-Si 合金的价电子结构分析[J]. 湖南文理学院学报:自然科学版, 2003, 15: 9.
 [5] Morris R G, Redin R D, Danielson G C. Semicon-

ducting properties of Mg_2Si single crystals [J]. *Phys Rev*, 1958, 109: 1909.
 [6] Jackson K, Nellermoe B. $Zr@Si_{20}$: a strongly bound Si endobedral system [J]. *Chem Phys Lett*, 1996, 254: 249.
 [7] Li Y J, Lyon J T, Woodham A P, *et al.* The geometric structure of silver-doped silicon clusters[J]. *ChemPhysChem*, 2014, 15: 328.
 [8] 杨阿平, 温俊青, 郭平. $GaSi_n$ ($n=1\sim 6$) 团簇结构和稳定性的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2017, 34: 61.
 [9] 哈申图雅, 张帅, 王翀, 等. $RbSi_n^q$ ($n=2\sim 12$; $q=\pm 1$) 团簇结构、稳定性与电子性质的理论研究[J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35: 221.
 [10] 王献伟, 龚森, 赵高峰. 碱土金属 Be、Mg、Ca 掺杂磷团簇结构演变规律与光谱性质研究[J]. 原子与分子物理学报, 2009, 26: 452.
 [11] 张帅, 刘旭焱, 王卓, 等. Mg_2Si_n ($n=1\sim 9$) 团簇结构、稳定性与光谱性质的密度泛函理论研究[J]. 光学学报, 2014, 34: 209.
 [12] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 09, Rev. A 02. Wallingford: Gaussian, Inc, 2009.
 [13] 阮文, 余晓光, 谢安东, 等. B_nY ($n=1\sim 11$) 团簇的结构和电子性质[J]. 物理学报, 2014, 63: 166.
 [14] 陈自然, 徐友辉, 何展荣. 磷杂石墨烯的结构、光谱及电学性质[J]. 四川大学学报:自然科学版, 2016, 53: 587.
 [15] 马登学, 夏其英, 高志梅. 理论研究不对称团簇 $(HFBN_3)_n$ ($n=1\sim 6$) 的结构和稳定性[J]. 四川大学学报:自然科学版, 2016, 53: 1299.