

文章编号: 1002-2082(2008)03-0458-06

# 二氧化硅准一维纳米团簇的弯曲振动

陈亮<sup>1</sup>, 徐灿<sup>1</sup>, 张小芳<sup>1</sup>, 曹娟<sup>1</sup>, 张耀南<sup>2</sup>, 罗立辉<sup>2</sup>

(1. 兰州大学 磁学与磁性材料教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院 寒区旱区环境与工程研究所, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 运用密度泛函理论, 计算了 4~24 个单元的准一维单链、双链、三元环、四元环管状构型 SiO<sub>2</sub> 团簇的振动频率。在不同构型的红外光谱中, 侧重研究了频率小于 300 cm<sup>-1</sup> 的低频处的弯曲振动。该类振动的频率和强度有很强的尺寸效应, 频率与团簇长度呈指数关系, 并且指数随直径变化表明它依赖于团簇的几何维数。实验发现此类红外振动只存在于长度 0.8 nm~5.5 nm 的 SiO<sub>2</sub> 团簇中, 揭示出实验和理论上可用于表征特定长度范围的纳米团簇。

**关键词:** 准一维纳米团簇; 红外光谱; 尺寸效应; 指数关系

中图分类号: TN304.2

文献标志码: A

## Bending mode of quasi-one-dimensional silica nano-clusters

CHEN Liang<sup>1</sup>, XU Can<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-fang<sup>1</sup>, CAO Juan<sup>1</sup>, ZHANG Yao-nan<sup>2</sup>, LUO Li-hui<sup>2</sup>

(1. Key Lab for Magnetism and Magnetic Materials of Ministry of Education,

Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, CAS, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Vibration frequency modes of quasi-one-dimensional SiO<sub>2</sub> clusters with one chain, two chain, three - and four - membered ring structures were calculated according to the density-functional theory. The bending vibration at low frequency (less than 300 cm<sup>-1</sup>) was emphatically investigated in the infrared spectrum with different conformation. This type of vibration mode shows strong size effect dependent on frequency and intensity, in which the frequency has exponential relations with the length of clusters. Furthermore, the variation of the exponent with diameter is corresponding to the geometry dimension of the clusters. It is found that such infrared vibration exists only at the length range of 0.8 nm~5.5 nm. The results reveal that the criterion can be used to characterize the specific length of nano-cluster in experiment and theory.

**Key words:** quasi-one-dimension nano-cluster; infrared spectrum; size effect; exponent relation

## 引言

在纳米结构中, 准一维 SiO<sub>2</sub> 纳米管或纳米线始终是人们研究的主题之一。这种兴趣来源于 SiO<sub>2</sub> 在电子和光学方面<sup>[1]</sup>的重要性, 一维 SiO<sub>2</sub> 纳米体系可应用于有效的电子和光电子设备, 是纳米级装置功能和集成的关键所在。准一维的 SiO<sub>2</sub> 纳米管

或纳米线的合成方法得到了广泛的研究, 如激光烧蚀、溶胶凝胶、化学气相沉积法 (CVD)、气-液-固法 (VLS) 等<sup>[2-5]</sup>。其中, Niu J 等人<sup>[3]</sup>在 P 型 Si(1 1 1) 的薄片上用化学气相沉积的方法合成了最小直径大约 9 nm 的 SiO<sub>2</sub> 纳米线。实验研究<sup>[6-7]</sup>表明: 在纳米尺度的 SiO<sub>2</sub> 颗粒中较易形成二元环 (2MR)、

收稿日期: 2007-06-04; 修回日期: 2007-07-05

基金项目: 磁学与磁性材料教育部重点实验室开放课题 (LZ015)

作者简介: 陈亮 (1979-), 男, 浙江临安人, 硕士研究生, 主要从事纳米团簇和光谱分析等方面的研究工作。

论文联系人: 徐灿 E-mail: can\_xu@163.com

三元环(3MR)、四元环(4MR)等小的硅氧环状结构。此外,  $\text{SiO}_2$  有较强的亲水性, 实验和理论<sup>[8-9]</sup>上都研究过晶体和非晶  $\text{SiO}_2$  与水的反应。de Leeuw 等人<sup>[10]</sup>指出纳米管的两端比侧面更容易发生离解化学吸附和硅的溶解。

为了深入研究准一维  $\text{SiO}_2$  纳米管、纳米线所表现出的光、热、电、磁等物理性质与常规材料不同的新奇特性, 我们研究小组运用密度泛函理论, 在 6-31G(d) 基组水平上, 对单元个数为 4~24 的  $\text{SiO}_2$  团簇进行了计算, 得到了  $\text{SiO}_2$  准一维纳米团簇的单链(1 Line)、双链(2 Line)、水合三元环(3 MRW)、水合四元环(4 MRW)管状构型和链状水合结构(LineW)的振动频率。全部计算均采用 Gaussian 03 软件包<sup>[11]</sup>。

在前期研究工作<sup>[12-15]</sup>中, 对这些结构的平均结合能进行了计算分析, 论证了这些结构的稳定性, 发现了平均结合能随管长变化的尺寸效应, 并得出层数相同时不同直径的偶数环管状结构  $\text{SiO}_2$ -WNTs 平均结合能相同的结果。通过红外光谱分析, 对频率大于  $300 \text{ cm}^{-1}$  且强度较大的振动与实验的结果作了对比, 分析发现  $(\text{SiO}_2)_8\text{O}_2\text{H}_4$  各种不同的构型以及 4MR-WNTs 不同长度的硅羟基振动模式的计算值和实验值均符合得非常好, 证明了  $\text{SiO}_2$  准一维纳米团簇理论计算的准确性。本文重点对各种构型的红外光谱波长小于  $300 \text{ cm}^{-1}$  且强度相对较弱的弯曲振动进行了分析。

## 1 结果与讨论

### 1.1 小波部分的红外振动频移

在同一构型的团簇的各种振动<sup>[13-15]</sup>中, 随着  $\text{SiO}_2$  单元数的增加, 很大部分的振动存在明显的频移, 表现出较强的尺寸依赖关系; 部分振动则依赖关系不明显, 表现为随管长增加, 振动频率在某一值附近波动。图 1 给出了频率小于  $300 \text{ cm}^{-1}$  时单链、双链、水合三元环构型的红外振动光谱。

在图 1 (a) 的单链构型中可以清晰地观察到振动频率的蓝移: 随着  $\text{SiO}_2$  单元数从小到大, 图中最强峰的振动频率从  $264.27 \text{ cm}^{-1}$  移动至  $287.79 \text{ cm}^{-1}$ ; 图 1 (b) 主要表现出双链构型在该范围振动频率的红移; 在图 1 (c) 的三元环构型中, 存在振动的红移, 而在  $80 \text{ cm}^{-1}$  附近的振动始终在附近波动, 由此可以推断该振动在管长至无限长时或者和实验所合成的管的长度可比拟时, 该振动频率

仍变化较小。另外, 在图 1 的 3 幅红外光谱图中均可观察到, 曲线自下而上即随着  $\text{SiO}_2$  单元数的增加, 曲线的峰值数也在增加, 即红外振动类型的个数在增加。而在其他体系中, 依赖于温度的频率变化的光谱图不存在该现象<sup>[16-17]</sup>。这是因为准一维团簇的振动类型数为  $3n-6$  个, 随着单元个数  $n$  的增加, 振动类型也将增加。该原因直接导致了因尺寸效应而产生的光谱频移复杂于依赖温度变化的频移。

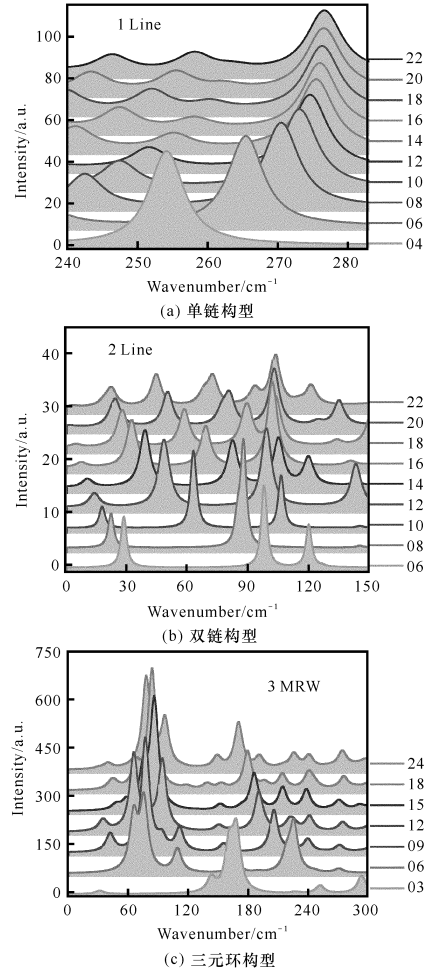


图 1 3 种构型的模拟红外光谱

Fig. 1 Simulated IR spectra with three types of structures

### 1.2 弯曲振动的频率和强度

在团簇所有复杂的振动类型中, 对呼吸振动<sup>[18-23]</sup>的研究得到了广泛的关注, 但低维纳米材料的弯曲振动的研究目前尚未报道。弯曲振动是一种

较为简单的低频振动形式,表现为团簇两端原子以链或管中心对称沿径向作与管中心原子方向相反的振动,即整根纳米链和纳米管呈对称弯曲振动。该振动存在于所有3层以上的SiO<sub>2</sub>准一维纳米团簇构型中。图2给出了各种构型的弯曲振动随管长增加时频率和强度的变化曲线,并同时插入了层数为6的各种构型的弯曲振动模式。分析发现,所有

构型均存在2个频率的弯曲振动,其振动方向互相垂直。图2(a)为单链结构的2条振动模式B<sub>1u</sub>和B<sub>2u</sub>的曲线以及水合单链结构的2条振动模式B<sub>2</sub>和B<sub>3</sub>的曲线图;图2(b)为双链的2条振动模式B<sub>1u</sub>和B<sub>2u</sub>的曲线以及水合双链的2条振动模式B<sub>1</sub>和B<sub>2</sub>的曲线图;图2(c)为三元环的2条振动模式E'的曲线以及四元环的2条振动模式B<sub>1</sub>和B<sub>2</sub>的曲线图。

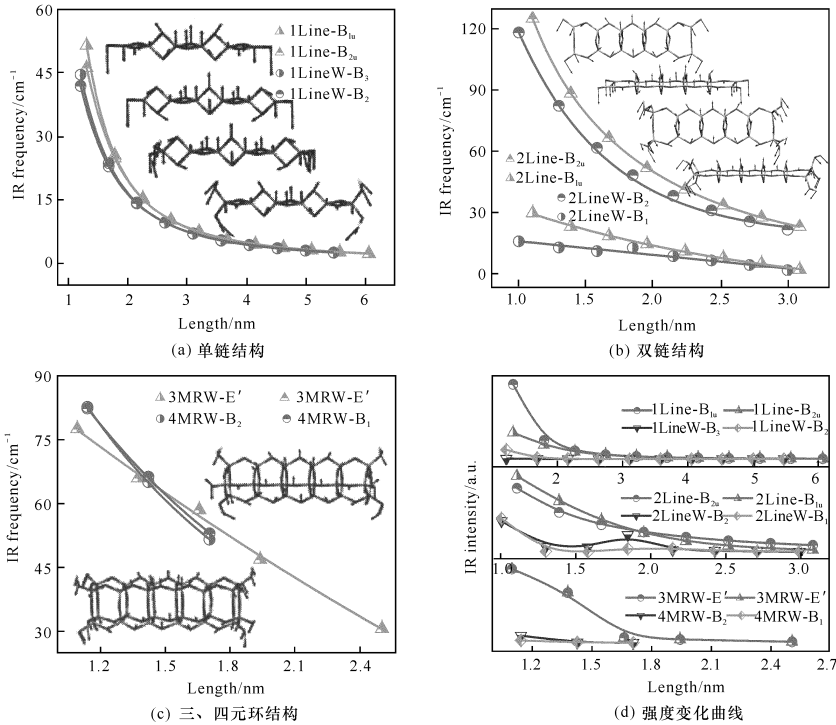


图2 各系列结构中红外频率和强度变化与管长的关系

Fig. 2 Infrared frequency and intensity of all structures versus pipe length

图2(a)和(c)中的单链、三元环和四元环的构型,由于结构的对称性,管直径在径向的各个方向上基本一致,因此2个互相垂直的弯曲振动的频率非常接近,曲线基本重叠;而双链结构的2个振动的频率相差较大。从双链的振动图可知,2个振动方向上的直径不同,这种差异在弯曲振动的过程中,使团簇电荷密度分布、参加振动的原子个数、键长的变化都不同,从而导致了2个方向弯曲振动频率的不一致。所有构型的弯曲振动随管长增加,频率均单调递减,但不完全相同。单链和双链截面内沿Si-Si键方向的振动频率均为曲线递减,并随管长的增加频率变化幅度越来越小;而双链截面内沿

O-O键方向的弯曲振动以及三元环、四元环的振动均为线性递减。显然,弯曲振动从链状结构至管状结构的频移类型存在从曲线递减到线性递减的一个转变过程,而正是由于双链结构的特殊性,成为了这种转变的过渡环节。从图2(a)和图2(b)中还可以看到水合结构中的极性基团羟基对振动频率的影响:羟基的增加使得弯曲振动的频率下降,纳米管较短时尤为突出,随着管长增加,羟基的影响逐渐减弱。其原因来自于管状结构两端的Si=O双键的相对不稳定性,与水反应<sup>[8-9]</sup>形成羟基之后,可使结构更加稳定。

弯曲振动促使团簇的正负电荷中心在径向上

产生了位移,从而使偶极矩产生了变化,具有红外活性。从图2(d)的强度变化曲线图中可以观察到各种构型的强度随管长变化均为减弱至零的趋势。综合分析可知,当纳米管长为5.5 nm时,仅单链构型可能存在强度小于0.038的弯曲振动。本文的强度单位为任意单位(a. u.)。考虑到该振动只存在于3层以上的团簇构型中,说明这种弯曲振动的红外光谱只存在于长度约0.8 nm~5.5 nm的准一维SiO<sub>2</sub>纳米团簇中。

### 1.3 弯曲振动的曲线拟合

对图2(a)和图2(b)中的曲线作双对数变换,在坐标变换后,原有的曲线基本转换成了直线,如图3所示。说明频率 $\omega$ 和管长 $L$ 近似成指数关系: $\omega = a \cdot L^b$ 。未作变换的直线可表示为 $\omega = a \cdot L + c$ ,综合得到 $\omega = a \cdot L^b + c$ , $\omega$ 表示频率, $L$ 表示纳米团簇的长度, $a, b$ 和 $c$ 为表征指数关系的常量。至此,链状结构和管状结构的频移类型归结为频率和长度成指数关系的统一。

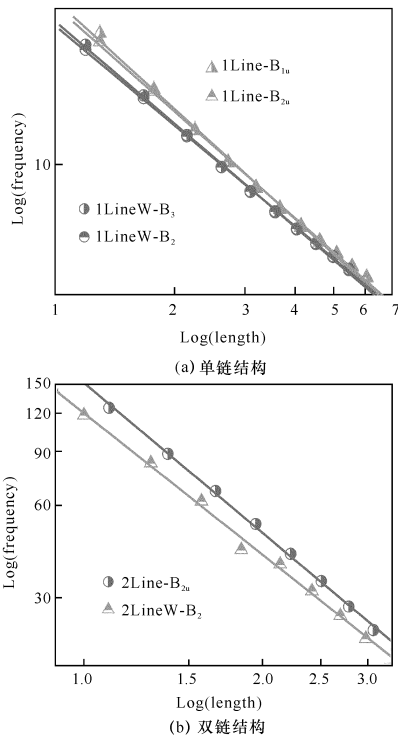


图3 振动频率和纳米团簇长度的双对数依赖关系

Fig. 3 Dual logarithmic scheme of vibration frequency dependent on length of nano-clusters

通过拟合可得到表征的常量 $a, b, c$ ,其中图3

中的 $a$ 值由拟合得到的 $\text{Log}(a)$ 值计算得到。表1为曲线拟合对应的具体数据。在 $\omega = a \cdot L^b + c$ 中,若把 $L^b$ 当作变量,则 $a$ 为各条直线的斜率,表征频率随管长增减的频率变化快慢程度,若不考虑特殊的双链构型,斜率 $a$ 的数据有递减的趋势。 $c$ 值对应 $b$ 值的正负分别代表管长为零时和管长无限长时的弯曲振动频率。由于弯曲振动的红外光谱只存在于管长约0.8 nm~5.5 nm之间,因此 $c$ 值失去了物理意义。从指数值 $b$ 项可以看出,随着构型从链状向管状转变时,指数值从-1.96到+1呈递增态势,也就是随着直径的增大,频率变化的幅度明显不同。说明频率和长度的指数关系极为敏感地依赖于几何维数。由于该振动的红外光谱只存在于固定长度范围(0.8 nm~5.5 nm),因此在准一维构型中出现与直径相关的维数依赖关系,这并不难以理解。值得一提的是,Zi J等人<sup>[24]</sup>发现在硅的纳米晶体中,拉曼频移与颗粒尺寸 $L$ 的关系满足 $\Delta\omega = A(\alpha/L)^\gamma$ ,其中 $\alpha$ 是Si的点阵常数,参数 $A$ 和 $\gamma$ 用来描述由于纳米晶的有限尺寸所产生的振动效应。碳纳米管的振动频率 $\omega_{\text{RBM}}$ 和管直径 $d_t$ 的倒数成正比( $\omega_{\text{RBM}} = a/d_t$ )<sup>[25]</sup>;二氧化钛纳米晶体的Raman频率对应粒子尺寸的指数关系为 $L^{-1.3}$ <sup>[24]</sup>。说明该频率和管长的指数关系可能存在于多种纳米结构的振动光谱中,可推测纳米团簇理论中可能存在着某种普适的指数定律。

表1 表征频率和长度的指数关系的系数 $a, b, c$   
( $R$ 为拟合的相关系数)

Table 1 Coefficient  $a, b, c$  to characterize frequency-length exponent relations

( $R$  is fitted correlation coefficients)

		$a$	$b$	$c$	$R$
1	1Line-B <sub>1u</sub>	77.41	-1.96	0	-0.998 3
2	1Line-B <sub>2u</sub>	71.87	-1.90	0	-0.999 3
3	1LineW-B <sub>3</sub>	59.41	-1.84	0	-0.999 4
4	1LineW-B <sub>2</sub>	56.21	-1.79	0	-0.999 7
5	2Line-B <sub>2u</sub>	150.86	-1.62	0	-0.999 3
6	2LineW-B <sub>2</sub>	120.36	-1.53	0	-0.997 4
7	2Line-B <sub>1u</sub>	-13.54	1.00	42.81	-0.989 9
8	2LineW-B <sub>1</sub>	-6.71	1.00	23.25	-0.971 1
9	3MRW-E'	-33.06	1.00	112.50	-0.997 6
10	3MRW-E'	-33.06	1.00	112.50	-0.997 6
11	4MRW-B <sub>2</sub>	-55.00	1.00	144.48	-0.997 1
12	4MRW-B <sub>1</sub>	-51.81	1.00	140.74	-0.998 5

## 2 结论

对SiO<sub>2</sub>准一维纳米团簇各种构型的红外光谱

(小于  $300 \text{ cm}^{-1}$ )的弯曲振动进行分析,发现3层以上  $\text{SiO}_2$  纳米链和纳米管中均存在实验尚未报道的纳米管弯曲振动,该振动的频率和强度均随纳米管长的增加而单调减小,并趋于零,表现出显著的尺寸效应。尤其是通过曲线拟合后发现,振动频率与团簇长度成很好的指数关系。指数值随构型的变化,表明它和空间维数存在极为敏感的依赖关系。该振动的红外光谱特征只存在于较短的  $0.8 \text{ nm} \sim 5.5 \text{ nm}$  的准一维纳米结构中,因此可用于表征特定长度范围的纳米团簇,对团簇理论的研究具有一定的意义。

#### 参考文献:

[1] 董健,曹跃霞,钱卫平.非紧密堆积型光子晶体凝胶的制备及其压敏性质研究[J].化学学报,2006,64(5):388-392.  
DONG Jian, CAO Yue-xia, QIAN Wei-ping. Fabrication of unclosed-packed photonic crystal gels and their pressure sensitivity [J]. Acta Chimica Sinica, 2006, 64(5):388-392. (in Chinese)

[2] ZHANG M, CIOCAN E, BANDO Y, et al. Bright visible photoluminescence from silica nanotube flakes prepared by the sol-gel template method[J]. Applied Physics Letters, 2002, 80(3):491-493.

[3] NIU J, SHA J, ZHANG N, et al. Tiny  $\text{SiO}_2$  nanowires synthesized on Si (1 1 1) wafer [J]. Physica E, 2004, 23(1-2):1-4.

[4] YU D P, HANG Q L, DING Y, et al. Amorphous silica nanowires: intensive blue light emitters [J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(21):3076-3078.

[5] PAN Z W, DAI Z R, MA C, et al. Molten gallium as a catalyst for the large-scale growth of highly aligned silica nanowires[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(8):1817-1822.

[6] BAKAEV V A, STEELE W A. On the computer simulation of a hydrophobic vitreous silica surface [J]. Journal of Chemical Physics, 1999, 111(21):9803-9812.

[7] UCHINO T, ABOSHI A, KOHARA S, et al. Microscopic structure of nanometer-sized silica particles [J]. Physical Review B, 2004, 69(15):155409-1-155409-8.

[8] MILLING A J, KENDALL K. Depletion, adsorption and structuring of sodium poly (acrylate) at the water-silica interface. 1. an atomic force microscopy force study [J]. Langmuir, 2000, 16(11):5106-5115.

[9] LARLORI S, CERESOLI D, BERNASCONI M, et al. Dehydroxylation and silanization of the surfaces of  $\beta$ -cristobalite silica: an ab initio simulation [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(33):8007-8013.

[10] DE LEEUW N H, DU Z, LI J, et al. Computer modeling study of the effect of hydration on the stability of a silica nanotube [J]. Nano Letters, 2003, 3(10):1347-1352.

[11] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 03, Revision C. 02 [M]. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2004.

[12] 徐灿,朱莉芳,高晨阳,等.硅氧团簇( $\text{SiO}_2$ )<sub>n</sub>O<sub>2</sub>H<sub>4</sub>的密度泛函理论研究[J].物理化学学报,2006,22(2):152-155.  
XU Can, ZHU Li-fang, GAO Chen-yang, et al. Density functional study on silica clusters ( $\text{SiO}_2$ )<sub>n</sub>O<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22(2): 152-155. (in Chinese)

[13] 徐灿,曹娟,朱莉芳,等.二氧化硅纳米管的稳定性及尺寸效应[J].物理化学学报,2006,22(4):451-455.  
XU Can, CAO Juan, ZHU Li-fang, et al. Stability and size effect of silica nanotube [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22(4):451-455. (in Chinese)

[14] 徐灿,曹娟,高晨阳.第一性原理研究一维 $\text{SiO}_2$ 纳米材料的结构和性质[J].物理学报,2006,55(8):4221-4225.  
XU Can, CAO Juan, GAO Chen-yang. Calculation of structure and properties of one-dimensional silica nanomaterials based on first-principle [J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(8): 4221-4225. (in Chinese)

[15] 曹娟,徐灿,朱莉芳,等. ( $\text{SiO}_2$ )<sub>n</sub>O<sub>2</sub>H<sub>4</sub>的红外振动光谱的理论研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(9):1715-1718.  
CAO Juan, XU Can, ZHU Li-fang, et al. Theoretical study on infrared vibration spectrum of ( $\text{SiO}_2$ )<sub>n</sub>O<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(9):1715-1718. (in Chinese)

[16] MENG J F, HUANG Y B, ZOU G T. Temperature dependence of the Raman active modes in nanocrystalline  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [J]. Solid State Communications, 1996, 97(10):887-890.

[17] ZHOU S, ZHAO J Y, CHU S N, et al. Synthesis, characterization and magnetic properties of lightly doped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.04$ ) nanoparticles [J]. Journal of Physics C, 2007, 451(1):38-43.

- [18] HASSAN A K, TORELL L M, BORJESSON L, et al. Structural changes of  $B_2O_3$  through the liquid-glass transition range; a Raman-scattering study [J]. *Physical Review B*, 1992, 45 (22): 12797-12805.
- [19] GALEENER F L, LUCOVSKY G, MIKKELSEN Jr J C. Vibrational spectra and the structure of pure vitreous  $B_2O_3$  [J]. *Physical Review B*, 1980, 22 (8): 3983-3990.
- [20] WALRAFEN G E, SAMANTA S R, KRISHNAN P N. Raman investigation of vitreous and molten boric oxide [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(1): 113-120.
- [21] RARAVIKAR NACHIKET R, KEBLINSKI PAWEL, RAO APPARAO M, et al. Temperature dependence of radial breathing mode Raman frequency of single-walled carbon nanotubes [J]. *Physical Review B*, 2002, 66 (23): 235424-1-235424-9.
- [22] DRESSELHAUS M S, EKLUND P C. Phonons in carbon nanotubes [J]. *Adv. Phys.*, 2000, 49 (6): 705-814.
- [23] SOKHAN V P, NICHOLSON D, QUIRKE N. Phonon spectra in model carbon nanotubes [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(5): 2007-2015.
- [24] ZI J, BUSCHER H, FALTER C, et al. Raman shifts in Si nanocrystals [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(2): 200-202.
- [25] ROLS S, RIGHI A, ALVAREZ L, et al. Diameter distribution of single wall carbon nanotubes in nanobundles [J]. *European Physical Journal B*, 2000, 18(2): 201-205.
- [26] ZHU K R, ZHANG M S, CHEN Q, et al. Size and phonon-confinement effects on low-frequency Raman mode of anatase  $TiO_2$  nanocrystal [J]. *Physics Letters A*, 2005, 340(1-4): 220-227.