

文章编号: 0253-2239(2007)11-1920-9

# Si<sub>n-1</sub>N 和 Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub> (n = 3~8) 离子团簇结构及其光电子能谱的研究\*

李恩玲<sup>1</sup> 马德明<sup>1</sup> 马红<sup>1</sup> 王雪文<sup>2</sup> 王雪<sup>1</sup> 苑永霞<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 西安理工大学理学院, 西安 710048  
<sup>2</sup> 西北大学电子信息科学与工程学院, 西安 710069)

**摘要:** 利用密度泛函理论中的 B3LYP 方法, 在 6-311G(d) 基组上对 Si<sub>n-1</sub>N 和 Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub> (n = 3~8) 阴阳离子团簇的几何结构和光电子能谱进行了系统研究。结果得到了各团簇的最稳定结构, Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub> 离子团簇对称性比 Si<sub>n-1</sub>N 离子团簇对称性好; Si<sub>n-1</sub>N (n = 3~8) 离子团簇的几何结构在总原子数 n ≤ 4 时为平面结构, n > 4 时为立体结构; Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub> (n = 3~8) 离子团簇的几何结构在总原子数 n ≤ 6 时为平面结构, n > 6 时为立体结构; 对于 Si<sub>n-1</sub>N<sup>+</sup> 团簇, 总原子数是偶数的团簇比总原子数为奇数的团簇稳定; 对于 Si<sub>n-1</sub>N<sup>-</sup> 及 Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub> 阴阳离子团簇, 总原子数是奇数的团簇比总原子数为偶数的团簇稳定。

**关键词:** 离子团簇; 密度泛函理论; 结构与稳定性

中图分类号: O561 文献标识码: A

## Study on Structure and Photoelectron Spectroscopy about Si<sub>n-1</sub>N and Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub> (n = 3~8) Ion Clusters

Li Enling<sup>1</sup> Ma Deming<sup>1</sup> Ma Hong<sup>1</sup> Wang Xuewen<sup>2</sup> Wang Xue<sup>1</sup> Yuan Yongxia<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Science School, Xian University of Technology, Xian 710048  
<sup>2</sup> School of Information Science and Technology, Northwestern University, Xian 710069)

**Abstract:** The method of B3LYP/ 6-311G (d) in density functional theory (DFT) was used to optimize the geometric configuration and study the photoelectron energy spectroscopy of Si<sub>n-1</sub>N and Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub> (n = 3~8) ion clusters, and the results were found as follows: first, the ground-state structures of the clusters were obtained, and the symmetry of Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub> (n = 3~8) ion clusters was better than Si<sub>n-1</sub>N (n = 3~8). Second, there was a transition from planar to spacial structures at n = 4 and n = 6. For Si<sub>n-1</sub>N (n = 3~8), the structure was planar when n ≤ 4, and the other was spacial structure. For Si<sub>n-2</sub>N (n = 3~8), the structure was planar with n = 6, and the other was spacial structure. Finally, the structure with even n was more stable than those with odd n in Si<sub>n-1</sub>N<sup>+</sup> (n = 3~8) clusters; the structure with odd n was more stable than those with even n in Si<sub>n-1</sub>N<sup>-</sup>, Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup> and Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> (n = 3~8) clusters.

**Key words:** ion clusters; density functional theory; structure and stability

## 1 引 言

氮化硅因其具有优良的光电性能、化学稳定性、耐磨损等特点而得到普遍重视。在微电子材料及器件生产中,氮化硅薄膜被广泛用作表面钝化保护膜、绝缘层、杂质扩散掩膜以及半导体元件的表面封装等。在硅基太阳能电池中,氮化硅薄膜可用作减反

射膜。随着电子器件尺寸越来越小,氮化硅薄膜将发挥更大的作用,对氮化硅薄膜材料的要求也越来越高。因此,氮化硅薄膜制备工艺及其组成、结构和性质的研究越来越受到人们的重视<sup>[1,2]</sup>。制备 SiN 一般使用化学气相沉积(CVD)技术,反应物在沉积到基片前的气相过程中,都可能产生先驱中间化合

\* 陕西省科技攻关计划项目(2005k06-G25)资助课题。

作者简介: 李恩玲(1965-),女,陕西武功人,教授,主要从事微电集成与光电材料方面的研究。

E-mail: lienling@xaut.edu.cn

收稿日期: 2007-01-29; 收到修改稿日期: 2007-04-09

物-团簇,团簇聚集最终形成薄膜。用实验方法去表征气相过程中簇合物粒子的结构和性质是非常困难的,因而,在理论上计算这些簇合物的结构和性质就显得十分必要<sup>[3]</sup>。对这些气相过程中所形成的团簇结构和性质进行理论研究,不仅可以探讨其构成薄膜的成膜机理,而且对分离和制备该团簇也有一定的指导意义。

目前,人们对  $\text{SiN}$  团簇的了解和对  $\text{SiN}$  团簇的研究均较少。Goldberg 等<sup>[4]</sup> 用从头算法给出了  $\text{Si}_n\text{N}$  ( $n=1\sim 3$ ) 中性以及阴阳离子团簇的几何结构和谐振频率;Ornellas 等<sup>[5~7]</sup> 用二级微扰方法(MP2)、四级微扰方法(MP4)及单和双激发态耦合簇[CCSD(T)]方法分别在 DZP、ccpVTZ-f 和 cc-pVTZ 等基组上计算了  $\text{Si}_2\text{N}$  的结构参量、谐振频率及相对能量等;并计算了  $\text{Si}_2\text{N}_2$  的分子结构,给出了  $\text{Si}_2\text{N}_2$ 、 $\text{C}_2\text{N}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{C}_2$  的几何结构、谐振频率及相对稳定性的规律;DeKock 等<sup>[8]</sup> 用基于从头算自洽场(SCF)理论的单和双激发态组态相互作用(CISD)和全活性空间自洽场(CASSCF)方法研究  $\text{CCO}$ 、 $\text{CNN}$ 、 $\text{SiCO}$  和  $\text{SiNN}$  等有 14 个价电子的分子结构和红外光谱;Ignatyev 等<sup>[9]</sup> 将  $\text{SiN}_2$  的局域密度泛函理论(DFT)的计算结果和实验结果进行了比较;Dixon 等<sup>[10]</sup> 用局域密度泛函(LDF)方法给出了  $\text{CNN}$  和  $\text{SiNN}$  分子的几何结构和振动频率;Murray 等<sup>[11]</sup> 用非局域密度泛函(NDF)方法对  $\text{CNN}$  和  $\text{SiNN}$  分子的分子结构和震动频率进行了研究,所得结果更接近实验结果;Wang 等<sup>[12]</sup> 分别用密度泛函方法和传统的从头算法计算了  $\text{SiN}_2$  的电子密度分布;Davy 等<sup>[13]</sup> 在 CCSD/DZP、SCF/DZP、CISD/DZP 和 SCF/TZ2P 等水平上对  $\text{P}_2\text{Si}$ 、 $\text{P}_2\text{C}$ 、 $\text{SiN}_2$  及  $\text{Si}_2\text{S}$  的分子结构和振动频率进行了研究;Jungnickel 等<sup>[14]</sup> 用全电子全势能密度泛函方法,在局域密度近似(LDA)和广义梯度近似(GGA)水平上研究了  $\text{Si}_n\text{N}_m$  ( $n+m\leq 6$ ) 团簇的几何结构和能量,给出了最低能量的结构,分析了各种结构的成型规律,并比较了各种算法对结果的影响。至今还没有关于  $\text{Si}_{n-1}\text{N}$  和  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2$  ( $n=3\sim 8$ ) 阴阳离子团簇系统的理论研究。

密度泛函理论已经成功地用于计算分子的结构和光电子特性<sup>[12,15,16]</sup>。本文用密度泛函理论(DFT)中的 Becke3 交换函数-Lee-Yang-Parr 电子相关函数(B3LYP)方法对  $\text{Si}_{n-1}\text{N}$  和  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2$  ( $n=3\sim 8$ ) 阴阳离子团簇的几何结构、振动频率、能量和热力学性质进行了系统的理论研究,得到了相应团簇的基态结构,并对基态和亚稳态进行了描述。

## 2 理论与计算方法

在 HF/STO-3G 水平上对  $\text{Si}_{n-1}\text{N}$  和  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2$  ( $n=3\sim 8$ ) 离子团簇的结构进行优化计算,再将优化结果作为 HF/6-31G\* 水平的初始参量重新进行全构型优化,最后在更高层次上用 B3LYP/6-311G(d)方法再进行一次更精确的优化计算。用最后一次优化给出的结构进行具有确定对称构型的振动频率计算。全部计算均在 Dell 工作站上使用 Gaussian03 程序<sup>[17]</sup> 完成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 几何结构

图 1、图 2 分别给出了  $\text{Si}_{n-1}\text{N}$  和  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2$  ( $n=3\sim 8$ ) 阴阳离子团簇基态和亚稳态的几何构型,表 1 和表 2 分别给出了其基态结构的几何参量。图 1 和图 2 中的深色球代表 N 原子,浅色球代表 Si 原子。原子间距分别小于 0.2720 nm (Si-Si)、0.2200 nm (Si-N) 及 0.1400 nm (N-N) 时成键。

#### 3.1.1 $\text{Si}_{n-1}\text{N}$ ( $n=3\sim 8$ ) 阴阳离子团簇的几何结构

$\text{Si}_2\text{N}^+$  和  $\text{Si}_2\text{N}^-$  团簇:  $\text{Si}_2\text{N}^+$  基态的几何结构(图 1 中 3c)与  $\text{Si}_2\text{N}^-$  亚稳态的几何结构(图 1 中 3a')均为具有  $D_{\infty h}$  对称性的 Si-N-Si 线性链状结构,与  $\text{Si}_2\text{N}$  中性团簇的几何结构相同<sup>[4,14]</sup>。  $\text{Si}_2\text{N}^-$  的基态结构(图 1 中 3a)为三角形  $C_{2v}$  构型,这一结果与文献<sup>[4]</sup> 的计算结果相同。  $\text{Si}_2\text{N}^+$  的亚稳态几何结构为  $C_{2v}$  (如图 1 中 3c'), Si-N-Si 键角为  $164.1^\circ$ 。正、负电荷的引入使团簇的 Si-N 键长发生了变化,  $\text{Si}_2\text{N}^+$  基态结构的 Si-N 键长(0.1629 nm)比中性的(0.1640 nm)短,而  $\text{Si}_2\text{N}^-$  基态结构的 Si-N 键长(0.1748 nm)比中性的长。

$\text{Si}_3\text{N}^+$  和  $\text{Si}_3\text{N}^-$  团簇:  $\text{Si}_3\text{N}$  阴阳离子团簇的结构均为三角形平面结构。但  $\text{Si}_3\text{N}^+$  基态的几何结构(图 1 中 4c)为  $C_{2v}$  构型,而在  $\text{Si}_3\text{N}^-$  基态的几何结构(图 1 中 4a)中,  $\text{Si}_2$  和  $\text{Si}_4$  不成键,为  $C_s$  构型,与其对应的中性团簇的基态结构对称性相同<sup>[4,14]</sup>。  $\text{Si}_3\text{N}^+$  和  $\text{Si}_3\text{N}^-$  团簇的亚稳态结构分别如图 1 中 4c' 和 4a', 均为  $C_s$  对称,但在  $\text{Si}_3\text{N}^-$  的结构中 N 原子跑出了 3 个 Si 原子组成的平面,成为一个立体结构。

$\text{Si}_4\text{N}^+$  和  $\text{Si}_4\text{N}^-$  团簇:  $\text{Si}_4\text{N}^+$  的基态结构为  $C_{2v}$  平面构形(图 1 中 5c),与其对应中性团簇的亚稳态结构相同<sup>[14]</sup>。  $\text{Si}_4\text{N}^-$  的基态为  $C_s$  对称的立体结构(图 1 中 5a),与其对应中性团簇的基态结构相同<sup>[14]</sup>。  $\text{Si}_4\text{N}^+$  和  $\text{Si}_4\text{N}^-$  的亚稳态构型分别如图 1 中

5c' 和 5a' 所示,二者结构相似,但  $\text{Si}_4\text{N}^+$  结构为  $C_1$  对称,而结构为  $C_s$  对称;而且在  $\text{Si}_4\text{N}^+$  结构中  $\text{Si}_1$ 、 $\text{Si}_2$  和  $\text{Si}_3$  三个 Si 原子不成键,而在  $\text{Si}_4\text{N}^-$  结构中  $\text{Si}_1$ 、 $\text{Si}_2$  和  $\text{Si}_3$  三个 Si 原子成键。

$\text{Si}_5\text{N}^+$  和  $\text{Si}_5\text{N}^-$  团簇: $\text{Si}_5\text{N}^+$  的基态为  $C_s$  对称的立体结构(图 1 中 6c),与用相同方法计算出的对

应中性团簇的亚稳态结构相同,相当于在  $\text{Si}_4\text{N}^-$  的基态结构的  $\text{Si}_4$  和  $\text{Si}_5$  原子之间在连接一个 Si 原子而构成。 $\text{Si}_5\text{N}^-$  为  $C_1$  对称的立体结构(图 1 中 6a),和  $\text{Si}_5\text{N}$  中性团簇的基态结构相同<sup>[15]</sup>。 $\text{Si}_5\text{N}^+$  和  $\text{Si}_5\text{N}^-$  的亚稳态分别如图 1 中 6c' 和 6a' 所示,均为  $C_1$  构型。

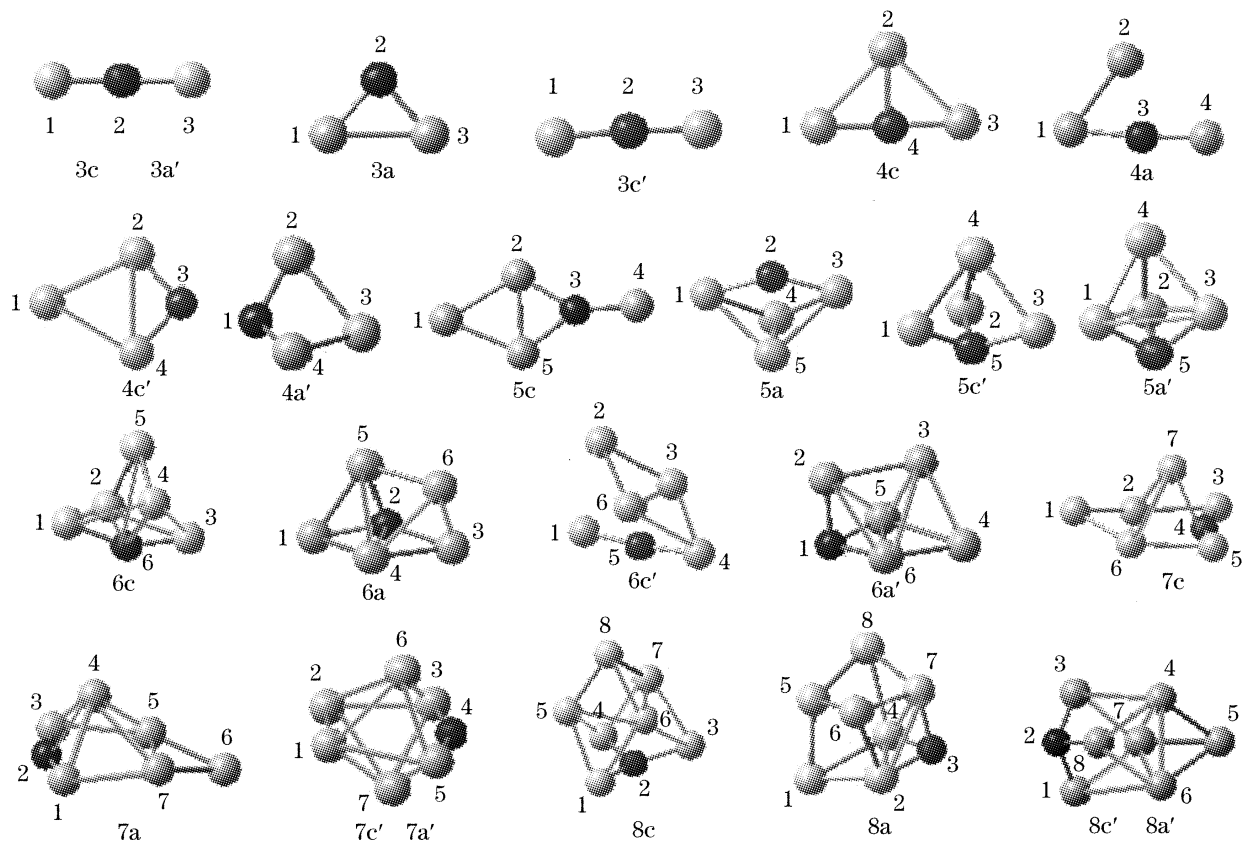


图 1  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^-$  和  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^+$  团簇 ( $n=3\sim 8$ ) 的几何构型

Fig. 1 Geometric structures of  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^-$  and  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^+$  ( $n=3\sim 8$ ) clusters

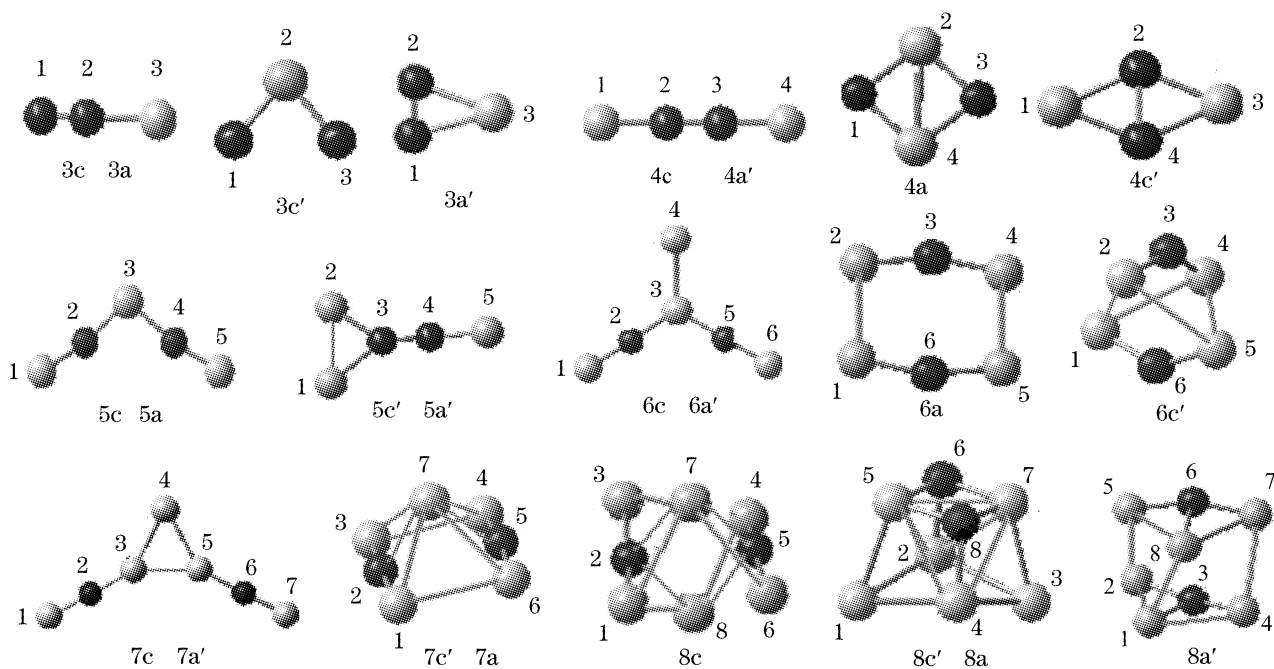


图 2  $\text{Si}_{n-1}\text{N}_2^-$  和  $\text{Si}_{n-1}\text{N}_2^+$  团簇 ( $n=3\sim 8$ ) 的几何构型

Fig. 2 Geometric structures of  $\text{Si}_{n-1}\text{N}_2^-$  and  $\text{Si}_{n-1}\text{N}_2^+$  ( $n=3\sim 8$ ) clusters

表 1  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^+$  和  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2^+$  ( $n=3\sim 8$ ) 团簇基态结构的几何参量

Table 1 Optimized geometric parameters for ground-state structures of  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^+$  and  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2^+$  ( $n=3\sim 8$ ) clusters

Cluster	Symmetry	Bond lengths /nm		Cluster	Symmetry	Bond lengths /nm		Cluster	Symmetry	Bond lengths /nm			
		1-2	0.1629			5-6	0.2394			3-4	0.2370		
$\text{Si}_2\text{N}^+$	$D_{\infty h}$	1-2	0.1629			5-6	0.2394			3-4	0.2370		
$\text{Si}_3\text{N}^+$	$C_{2v}$	1-2	0.2515	$\text{Si}_7\text{N}^+$	$C_s$	6-7	0.2605	$\text{Si}_5\text{N}_2^+$	$C_{2v}$	1-2	0.1599		
		1-4	0.1713			1-2	0.1804			2-3	0.1654		
		2-4	0.1898			1-4	0.3090			3-4	0.2255		
$\text{Si}_4\text{N}^+$	$C_{2v}$	1-2	0.2317	$\text{Si}_6\text{N}_2^+$	$C_1$	1-5	0.2591	$\text{Si}_6\text{N}_2^+$	$C_1$	3-5	0.2265		
		2-3	0.1844			1-6	0.2598			1-2	0.1754		
		2-5	0.2367			2-3	0.1806			1-7	0.2678		
		3-4	1.6520			2-4	0.1804			1-8	0.2658		
$\text{Si}_5\text{N}^+$	$C_s$	1-2	0.2648	$\text{SiN}_2^+$	$C_{\infty v}$	2-6	0.2722	$\text{Si}_6\text{N}_2^+$	$C_1$	2-3	0.1789		
		1-6	0.1781			3-6	0.2595			2-7	0.2039		
		2-3	0.2653			4-5	0.2598			2-8	0.1994		
		2-4	0.3750			5-6	0.2678			3-4	0.2774		
		2-5	2.3310			5-8	0.2326			3-7	0.2583		
		3-4	0.2663			6-8	0.2325			3-8	0.2955		
		3-6	0.1780			1-2	0.1101			4-5	0.1789		
$\text{Si}_6\text{N}^+$	$C_s$	4-6	0.2050	$\text{Si}_2\text{N}_2^+$	$C_{\infty v}$	2-3	0.2102	$\text{Si}_6\text{N}_2^+$	$C_1$	4-7	0.2954		
		5-6	0.2201			1-2	0.1647			4-8	0.2583		
		1-2	0.2266			2-3	0.1226			5-6	0.1754		
		1-7	0.3128			3-4	0.1646			5-7	0.1995		
		2-3	0.2394			$\text{Si}_3\text{N}_2^+$	$C_{2v}$			1-2	0.1605	5-8	0.2039
		2-4	0.2500							2-3	0.1651	6-7	0.2677
		2-6	0.2838							2-4	0.2932	6-8	0.2658
$\text{Si}_6\text{N}^+$	$C_s$	3-4	0.1743	$\text{Si}_4\text{N}_2^+$	$C_{2v}$	1-2	0.1597	$\text{Si}_6\text{N}_2^+$	$C_1$	7-8	0.2990		
		3-7	0.2819			2-3	0.1664						
		4-7	0.2107			2-5	0.2900						

$\text{Si}_6\text{N}^+$  和  $\text{Si}_6\text{N}^-$  团簇:  $\text{Si}_6\text{N}^+$  和  $\text{Si}_6\text{N}^-$  的基态结构分别如图 1 中 7c 和 7a 所示, 它们和用相同方法计算出的对应中性团簇的基态均为  $C_s$  对称, 结构也相似, 只是各自的 Si-N-Si 键角稍有变化。 $\text{Si}_6\text{N}^+$  和  $\text{Si}_6\text{N}^-$  亚稳态结构如图 1 中 7c'、7a' 所示, 但  $\text{Si}_6\text{N}^+$  的亚稳态结构具有  $C_{2v}$  对称, 和对应的中性团簇的亚稳态结构相同; 而  $\text{Si}_6\text{N}^-$  的亚稳态结构对称性较差, 为  $C_1$  构型。

$\text{Si}_7\text{N}^+$  和  $\text{Si}_7\text{N}^-$  团簇:  $\text{Si}_7\text{N}^+$  的基态结构为  $C_s$  对称(图 1 中 8c), 和用相同方法计算出的对应中性团簇的亚稳态结构相同。 $\text{Si}_7\text{N}^-$  的基态结构为  $C_s$  对称(图 1 中 8a), 和  $\text{Si}_7\text{N}$  中性团簇的基态结构相同。 $\text{Si}_7\text{N}^+$  和  $\text{Si}_7\text{N}^-$  的亚稳态结构相同, 均为  $C_s$  对称(图 1 中 8c', 8a'), 相当于在  $\text{Si}_6\text{N}^+$  和  $\text{Si}_6\text{N}^-$  的亚稳态结构的  $\text{Si}_1$  和  $\text{Si}_2$  原子之间再连接一个 Si 原子而构成。

3.1.2  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2$  ( $n=3\sim 8$ ) 阴阳离子团簇的几何结构

$\text{SiN}_2^+$  和  $\text{SiN}_2^-$  团簇:  $\text{SiN}_2^+$  和  $\text{SiN}_2^-$  的分子结构均为  $C_{\infty v}$  线性链状结构(图 2 中 3c 和 3a), 与对应中

性团簇亚稳态结构相同<sup>[14]</sup>, N-N 成键。 $\text{SiN}_2^+$  的亚稳态结构为  $C_{2v}$  平面结构, N-N 不成键。 $\text{SiN}_2^-$  的亚稳态结构为  $C_{2v}$  三角形平面结构, 与对应中性团簇基态结构相同<sup>[12]</sup>。

$\text{Si}_2\text{N}_2^+$  和  $\text{Si}_2\text{N}_2^-$  团簇:  $\text{Si}_2\text{N}_2^+$  团簇的基态和  $\text{Si}_2\text{N}_2^-$  团簇亚稳态的结构相同, 均为  $C_{\infty v}$  线性链状结构(图 2 中 4c 和 4a'), 与  $\text{Si}_2\text{N}_2$  中性团簇的基态结构相同<sup>[15]</sup>, N-N 成键。 $\text{Si}_2\text{N}_2^-$  团簇基态结构为  $D_{2h}$  对称(图 2 中 4a), N-N 不成键, Si-Si 成键, 与  $\text{Si}_2\text{N}_2$  中性团簇的亚稳态结构相同<sup>[14]</sup>。 $\text{Si}_2\text{N}_2^+$  团簇的亚稳态结构也为  $D_{2h}$ , 但与  $\text{Si}_2\text{N}_2^-$  团簇基态结构不同的是 N-N 成键, 而 Si-Si 不成键。

$\text{Si}_3\text{N}_2^+$  和  $\text{Si}_3\text{N}_2^-$  团簇:  $\text{Si}_3\text{N}_2^+$  和  $\text{Si}_3\text{N}_2^-$  团簇的基态结构均为  $C_{2v}$  平面结构(图 2 中 5c 和 5a), 相当于在图 2 中 3c' 结构中的  $\text{N}_1$  和  $\text{N}_3$  原子上各再连接一个 Si 原子而成, 与用相同方法算出的对应中性团簇结构相同。 $\text{Si}_3\text{N}_2^+$  和  $\text{Si}_3\text{N}_2^-$  团簇的亚稳态结构均为  $C_{2v}$  平面结构(图 2 中 5c' 和 5a')。

表 2  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^-$  和  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2^-$  ( $n=3\sim 8$ ) 团簇基态结构的几何参量Table 2 Optimized geometric parameters for ground-state structures of  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^-$  and  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2^-$  ( $n=3\sim 8$ ) clusters

Cluster	Symmetry	Bond lengths /nm		Cluster	Symmetry	Bond lengths /nm		Cluster	Symmetry	Bond lengths /nm	
$\text{Si}_2\text{N}^-$	$\text{C}_{2v}$	1-2	0.1748	$\text{Si}_6\text{N}^-$	$\text{C}_s$	5-6	0.2417	$\text{Si}_3\text{N}_2^-$	$\text{C}_{2v}$	2-4	0.2255
		1-3	0.2311			1-2	0.1715			1-2	0.1601
$\text{Si}_3\text{N}^-$	$\text{C}_s$	1-2	0.2245	$\text{Si}_7\text{N}^-$	$\text{C}_s$	1-4	0.2536	$\text{Si}_4\text{N}_2^-$	$\text{C}_{2h}$	2-3	0.1740
		1-4	0.1807			1-7	0.2527			2-4	0.2729
		2-3	0.2858			2-4	0.2093			1-2	0.2585
		2-4	0.2004			4-5	0.2568			2-3	0.1652
		3-4	0.1640			5-6	0.2305			3-4	0.1653
$\text{Si}_4\text{N}^-$	$\text{C}_s$	1-2	0.1754	$\text{Si}_8\text{N}^-$	$\text{C}_s$	5-7	0.2392	$\text{Si}_5\text{N}_2^-$	$\text{C}_2$	1-2	0.1720
		1-4	0.1436			1-2	0.2398			1-7	0.2678
		2-4	0.2120			1-5	0.2489			2-3	0.1721
		3-4	0.2436			2-3	0.1834			2-7	0.1939
		4-5	0.2481			2-4	0.2619			3-4	0.2558
$\text{Si}_5\text{N}^-$	$\text{C}_1$	1-2	0.1812	$\text{SiN}_2^-$	$\text{C}_{\infty v}$	2-6	0.2398	$\text{Si}_6\text{N}_2^-$	$\text{C}_s$	3-7	0.2679
		1-4	0.2422			2-7	0.2618			1-2	0.2446
		1-5	0.2427			3-7	0.1834			1-5	0.2582
		2-3	0.1828			4-8	0.2398			2-3	0.2483
		2-4	0.2083			5-6	0.2490			2-4	0.2908
		2-5	0.1880			5-8	0.2397			2-6	0.1827
		3-4	0.2479			1-2	0.1165			2-7	0.2589
		3-6	0.2506			2-3	0.1741			5-6	0.1866
		4-5	0.2514			1-2	0.1745			6-7	0.1783
4-6	0.2532	1-3	0.2663	6-8	0.2577						

$\text{Si}_4\text{N}_2^+$  和  $\text{Si}_4\text{N}_2^-$  团簇:  $\text{Si}_4\text{N}_2^+$  基态和  $\text{Si}_4\text{N}_2^-$  亚稳态结构相同, 均为  $\text{C}_{2v}$  平面结构(图 2 中 6c 和 6a'), 相当于在图 2 中 5c 和 5a 结构中的  $\text{Si}_3$  原子上再连接一个 Si 原子而成, 与用相同方法算出的对应中性团簇的亚稳结构相同。  $\text{Si}_4\text{N}_2^+$  亚稳态结构为  $\text{D}_{2d}$  结构(图 2 中 6c'), 与对应中性团簇基态结构相同<sup>[14]</sup>。  $\text{Si}_4\text{N}_2^-$  基态结构为  $\text{C}_{2h}$  平面结构(图 2 中 6a)。

$\text{Si}_5\text{N}_2^+$  和  $\text{Si}_5\text{N}_2^-$  团簇:  $\text{Si}_5\text{N}_2^+$  团簇的基态结构和  $\text{Si}_5\text{N}_2^-$  团簇的亚稳态结构相同, 均为  $\text{C}_{2v}$  构型(图 2 中 7c 和 7a'), 相当于把图 2 中 5c 和 5a 结构的  $\text{Si}_3$  原子换成三角形连接的三个 Si 原子而构成, 此结构与用相同方法算出的对应中性团簇的亚稳态结构相同。  $\text{Si}_5\text{N}_2^-$  团簇的基态结构和  $\text{Si}_5\text{N}_2^+$  团簇的亚稳态结构相同, 均为  $\text{C}_{2v}$  构型(图 2 中 7c' 和 7a), 与用相同方法算出的对应中性团簇的基态结构相同。

$\text{Si}_6\text{N}_2^+$  和  $\text{Si}_6\text{N}_2^-$  团簇:  $\text{Si}_6\text{N}_2^+$  的基态结构为  $\text{C}_1$  构型(图 2 中 8c), 相当于在图 1 中 7c' 和 7a' 结构中的  $\text{Si}_1$  和  $\text{Si}_2$  原子之间再连接一个 N 原子而构成。  $\text{Si}_6\text{N}_2^-$  的基态结构和  $\text{Si}_6\text{N}_2^+$  的亚稳态结构相同, 均

为  $\text{C}_s$  构型(图 2 中 8c' 和 8a), 与用相同方法算出的对应中性团簇的基态结构相同。  $\text{Si}_6\text{N}_2^-$  的亚稳态结构为  $\text{C}_2$  构型, 如图 2 中 8a' 所示。

### 3.2 $\text{Si}_{n-1}\text{N}$ 和 $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2$ ( $n=3\sim 8$ ) 离子团簇振动光谱

表 3、表 4 分别给出了  $\text{Si}_{n-1}\text{N}$  和  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2$  ( $n=3\sim 8$ ) 阳离子和阴离子团簇的总能量、零点能、能隙、热容、熵。从表中可以看出, 随着总原子数  $n$  的增大, 各团簇的热容  $C_v$ 、熵  $S$  和零点振动能均逐渐增大。表 5、表 6 分别给出了  $\text{Si}_{n-1}\text{N}$  和  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2$  ( $n=3\sim 8$ ) 阳离子和阴离子团簇的光电子谐振频率, 括号中指出了相应振动模式及强度, 强度最大的振动频率可以反映红外光谱中最强吸收峰的位置(表 5 中 Frequency 对应前面的数据; Intensity 对应中括号中的数据; sgu, piu, a', a'' 等是振动模式)。从表中可知各团簇的振动频率均为正值, 表明各结构均为势能面上的极小点; 文献[6]中计算出的  $\text{Si}_2\text{N}^+$ 、 $\text{Si}_2\text{N}^-$ 、 $\text{Si}_3\text{N}^+$  和  $\text{Si}_3\text{N}^-$  的谐振频率与得到的振动频率近似相等。计算出各团簇的光电子谐振频率可以作为以后在实验上表征相应分子的依据。

表 3  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^+$  和  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2^+$  ( $n=3\sim 8$ ) 团簇的总能量、零点能、能隙、热容熵和谐振频率Table 3 Total energy, zero-point energy, energy gap, thermal capacity standard entropy and resonance frequency of  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^+$  and  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2^+$  ( $n=3\sim 8$ ) clusters

Cluster	Symmetry	Total energy / eV	Zero-point energy / (kJ/mol)	Energy gap / eV	Thermal capacity / [J/(mol · k)]	Standard entropy / [J/(mol · k)]
$\text{Si}_2\text{N}^+$	$D_{\infty h}$	-17239.21	14.026	5.22	40.97	248.37
$\text{Si}_3\text{N}^+$	$C_{2v}$	-25116.70	17.393	3.09	57.74	295.84
$\text{Si}_4\text{N}^+$	$C_{2v}$	-32994.12	20.870	2.23	80.56	341.69
$\text{Si}_5\text{N}^+$	$C_s$	-40872.66	24.854	3.85	102.19	376.17
$\text{Si}_6\text{N}^+$	$C_s$	-48750.68	29.078	3.74	124.79	407.39
$\text{Si}_7\text{N}^+$	$C_s$	-56629.02	35.201	2.78	144.87	418.57
$\text{SiN}_2^+$	$C_{\infty v}$	-10848.69	16.048	1.83	40.63	203.22
$\text{Si}_2\text{N}_2^+$	$C_{\infty v}$	-18727.46	25.423	3.89	56.53	281.83
$\text{Si}_3\text{N}_2^+$	$C_{2v}$	-26608.10	29.065	3.72	72.80	340.21
$\text{Si}_4\text{N}_2^+$	$C_{2v}$	-34485.80	32.914	2.01	94.88	390.26
$\text{Si}_5\text{N}_2^+$	$C_{2v}$	-42364.26	38.739	3.42	114.78	418.92
$\text{Si}_6\text{N}_2^+$	$C_1$	-50241.36	37.091	1.78	141.74	430.39

表 4  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^-$  和  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2^-$  ( $n=3\sim 8$ ) 团簇的总能量、零点能、能隙、热容熵和谐振频率Table 4 Total energy, zero-point energy, energy gap, thermal capacity standard entropy and resonance frequency of  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^-$  and  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2^-$  ( $n=3\sim 8$ ) clusters

Cluster	Symmetry	Total energy / eV	Zero-point energy / (kJ/mol)	Energy gap / eV	Thermal capacity / [J/(mol · k)]	Standard entropy / [J/(mol · k)]
$\text{Si}_2\text{N}^-$	$C_{2v}$	-17245.971	11.769	2.45	36.77	259.14
$\text{Si}_3\text{N}^-$	$C_s$	-25124.385	16.477	2.04	59.06	305.72
$\text{Si}_4\text{N}^-$	$C_s$	-33003.595	22.265	3.61	78.99	327.10
$\text{Si}_5\text{N}^-$	$C_1$	-40881.257	26.402	2.19	101.14	358.69
$\text{Si}_6\text{N}^-$	$C_s$	-48759.777	30.494	2.86	123.46	399.76
$\text{Si}_7\text{N}^-$	$C_s$	-56638.795	39.042	2.85	140.36	398.02
$\text{SiN}_2^-$	$C_{\infty v}$	-10857.690	16.521	3.47	35.84	193.15
$\text{Si}_2\text{N}_2^-$	$D_{2h}$	-18736.410	21.467	3.03	51.38	276.69
$\text{Si}_3\text{N}_2^-$	$C_{2v}$	-26616.226	26.360	1.70	74.59	339.21
$\text{Si}_4\text{N}_2^-$	$C_{2h}$	-34493.981	30.217	2.21	96.15	381.53
$\text{Si}_5\text{N}_2^-$	$C_2$	-42372.429	35.575	1.65	116.58	386.13
$\text{Si}_6\text{N}_2^-$	$C_s$	-50250.832	44.004	1.54	132.86	392.93

表 5  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^+$  和  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2^+$  ( $n=3\sim 8$ ) 团簇基态结构的振动频率和红外谱强度Table 5 Vibrational frequencies and IR intensities of possible ground states of  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^+$  and  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2^+$  ( $n=3\sim 8$ ) clusters

Structure	Frequencies / $\text{cm}^{-1}$ [IR intensities / (km/mol)]
$\text{Si}_2\text{N}^+$	175.1 (piu) [18.5], 1360.9 (sgu) [873.0]
$\text{Si}_3\text{N}^+$	222.8(b1) [3.4], 272.9(a1) [5.5], 293.8(b2) [16.1], 504.3(a1) [66.1], 609.2(a1) [59.1], 1004.8(b2) [94.3]
$\text{Si}_4\text{N}^+$	66.1(b2) [0.2], 94.4 (b1) [1.8], 229.2 (b2) [0.5], 301.1 (b1) [8.2], 352.2 (a1) [20.7], 398.8(b2) [5.8], 455.0 (a1) [11.2], 522.4 (a1) [9.6], 1069.8 (a1) [303.0]
$\text{Si}_5\text{N}^+$	52.4 (a') [0.1], 112.0 (a'') [1.3], 235.9 (a') [1.5], 267.5 (a') [11.4], 426.5 (a'') [30.5], 441.4 (a') [67.8], 493.4 (a'') [91.6], 528.2 (a') [21.5], 840.1 (a') [64.5]
$\text{Si}_6\text{N}^+$	89.5 (a'') [0.5], 101.7 (a') [0.6], 132.0(a'') [3.4], 135.5 (a') [8.5], 201.0 (a') [1.7], 245.3(a') [5.6], 292.4 (a'') [4.5], 300.4 (a') [4.5], 336.3(a') [10.2], 389.9 (a') [52.7], 466.3 (a') [2.9], 471.2 (a'') [0.8], 540.7 (a') [73.4], 928.9 (a'') [42.7]
$\text{Si}_7\text{N}^+$	187.7 (a') [1.7], 188.7 (a'') [1.6], 243.5 (a'') [9.3], 244.1 (a') [9.0], 278.2 (a'') [0.3], 289.8 (a') [0.2], 378.2 (a') [49.0], 389.2 (a'') [2.0], 390.3(a') [2.0], 472.0 (a') [17.6], 495.4 (a') [6.8], 672.4 (a') [13.4], 275.2 (a'') [13.0]

续表

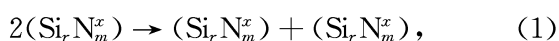
Structure	Frequencies /cm <sup>-1</sup> [IR intensities /(km/mol)]
SiN <sub>2</sub> <sup>+</sup>	165.8(a') [33.7], 183.8(a') [0.2], 2333.4(a') [2.5]
Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	135.4(pi) [10.7], 150.6(pi) [19.9], 991.6(sg) [365.3]
Si <sub>3</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	72.2(a1) [4.4], 165.7(b1) [39.5], 173.2(b2) [3.7], 325.6(a1) [53.6], 548.4(a1) [31.9], 711.7(b2) [1.6], 1344.1(b2) [1565.8], 1350.8(a1) [97.2]
Si <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	51.3(b2) [0.3], 67.6(a1) [1.0], 89.7(b1) [5.0], 179.4(b2) [9.4], 259.9(b1) [43.1], 286.9(a1) [62.3], 369.0(a1) [18.9], 616.1(a1) [49.8], 690.3(b2) [17.9], 1357.2(b2) [1318.2], 1363.0(a1) [420.0]
Si <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	47.9(a1) [1.4], 71.3(b1) [4.1], 94.1(b2) [0.8], 211.4(a1) [24.9], 218.7(b1) [28.1], 230.7(b2) [14.1], 323.1(a1) [2.8], 329.7(b2) [1.6], 479.8(a1) [3.3], 673.6(b2) [50.1], 735.2(a1) [3.5], 1342.1(b2) [1682.0], 1368.8 (a1) [399.2]
Si <sub>6</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	58.4(a) [3.5], 124.8(a) [4.6], 141.3(a) [0.8], 158.3(a) [0.7], 180.0(a) [6.1], 209.4(a) [2.8], 239.9(a) [4.6], 269.0(a) [12.2], 292.3 (a) [2.5], 336.5 (a) [2.0], 398.4 (a) [112.6], 439.7(a) [57.3], 448.7(a) [3.2], 489.9 (a) [67.9], 490.6 (a) [5.2], 846.3 (a) [10.6], 864.4 (a) [66.6]

表 6 Si<sub>n-1</sub>N<sup>-</sup> 和 Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup> (n=3~8) 团簇基态结构的振动频率和红外谱强度Table 6 Vibrational frequencies and IR intensities of possible ground states of Si<sub>n-1</sub>N<sup>-</sup> and Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup> (n=3~8) clusters

Structure	Frequencies /cm <sup>-1</sup> [IR intensities /(km/mol)]
Si <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	444.6(a1) [10.3], 673.7(b2) [3.3], 849.2(a1) [29.4]
Si <sub>3</sub> N <sup>-</sup>	145.3(a') [4.9], 272.7(a) [9.7], 344.1(a) [6.8], 404.2(a') [6.51], 552.4(a') [2.01], 1036.0(a') [132.0]
Si <sub>4</sub> N <sup>-</sup>	189.9(a') [1.7], 207.0 (a') [18.0], 359.2 (a'') [1.9], 372.2 (a') [6.1], 383.4 (a') [0.6], 427.8(a') [65.2], 596.5 (a') [15.0], 889.0 (a'') [0.4]
Si <sub>5</sub> N <sup>-</sup>	146.2(a) [1.9], 156.6 (a) [0.9], 213.3 (a) [3.2], 287.4 (a) [2.1], 298.8 (a) [2.0], 323.8 (a) [3.4], 354.0 (a) [0.7], 380.9 (a) [8.6], 413.5 (a) [24.1], 487.4 (a) [6.0], 543.2 (a) [6.5], 809.0 (a) [57.0]
Si <sub>6</sub> N <sup>-</sup>	86.6 (a') [0.5], 132.0 (a'') [0.7], 168.8(a'') [0.4], 174.2 (a') [2.5], 210.5 (a'') [7.1], 242.5(a') [15.9], 268.8 (a') [4.7], 292.9 (a'') [4.3], 341.3(a') [19.42], 361.8 (a') [12.3], 385.8 (a'') [4.2], 401.9 (a') [56.0], 495.1 (a') [70.7], 560.6 (a') [8.3]
Si <sub>7</sub> N <sup>-</sup>	183.8 (a') [0.6], 183.9 (a'') [0.6], 225.8 (a') [1.4], 262.31 (a'') [1.8], 263.0 (a') [1.8], 325.9(a'') [1.4], 325.9 (a') [1.4], 380.2 (a') [9.1], 398.0(a') [1.6], 448.5 (a') [0.5], 448.8 (a'') [0.5], 600.5 (a') [5.8], 600.6 (a'') [5.8], 668.9 (a') [59.8]
SiN <sub>2</sub> <sup>-</sup>	372.0(a') [1.3], 591.6(a') [20.8], 1798.4(a') [1088.2]
Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>-</sup>	145.6(pi) [0.1], 157.2(pi) [0.5], 995.8(sg) [22.3]
Si <sub>3</sub> N <sub>2</sub> <sup>-</sup>	69.0(a1) [1.3], 195.8(b2) [1.9], 197.9(b1) [7.1], 352.9(a1) [26.3], 531.6(b2) [33.5], 543.2(a1) [33.9], 1066.0(b2) [1282.5], 1228.0(a1) [0.6]
Si <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>-</sup>	32.0(bu) [0.1], 183.6(bu) [34.9], 271.0(au) [31.7], 613.0(bu) [46.7], 1063.4(bu) [199.1]
Si <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>-</sup>	131.99(b) [4.5], 149.5(b) [3.3], 232.9(b) [22.3], 277.9(a) [2.2], 297.7(b) [11.81], 400.0(b) [14.4], 417.5(a) [11.2], 523.2(b) [2.78], 524.8(a) [28.2], 538.0(a) [18.8], 935.8(b) [35.8]
Si <sub>6</sub> N <sub>2</sub> <sup>-</sup>	124.9(a') [1.2], 218.8(a'') [1.1], 221.0(a'') [1.4], 250.4(a') [2.5], 254.9(a') [0.8], 294.0(a') [1.0], 333.8(a'') [2.0], 342.6(a') [3.8], 365.6 (a') [0.8], 394.4 (a') [0.8], 465.2 (a') [9.4], 544.3(a'') [2.0], 570.4(a'') [30.7], 585.5 (a') [15.4], 660.8 (a') [31.4], 705.4 (a'') [39.4], 725.3 (a') [43.1]

### 3.3 团簇稳定性的研究

为了研究 Si<sub>n-1</sub>N 和 Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub> (n=3~8) 阳离子和阴离子团簇的稳定性, 考虑以下反映过程:



(x = ±1; m = 1; r = 2 ~ 7; m = 2, r = 1 ~ 6)

定义(1)式的能量二次差分 D<sub>2</sub>(E<sub>r</sub>) 为

$$D_2(E_r) = E_{r+1} + E_{r-1} - 2E_r, \quad (2)$$

由(2)式可得如图 3 和图 4 所示的曲线。能量二次差分 D<sub>2</sub>(E<sub>r</sub>) 越大, 团簇的稳定性越高, 由图 3 可知: 对于

Si<sub>n-1</sub>N<sup>+</sup> 团簇, 总原子数 n=4, 6 时, D<sub>2</sub>(E<sub>r</sub>) 值较大, 表明 Si<sub>n-1</sub>N<sup>+</sup> (n=4, 6) 团簇结构比较稳定; 对于 Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup> 团簇, 总原子数 n=5, 7 时, Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup> 的 D<sub>2</sub>(E<sub>r</sub>) 值较大, 表明 Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup> (n=5, 7) 团簇结构比较稳定。由图 4 可知, 对于 Si<sub>n-1</sub>N<sup>-</sup> 团簇和 Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup> 团簇, n=5, 7 时, D<sub>2</sub>(E<sub>r</sub>) 值较大, 表明对应团簇的结构比较稳定。

可以得出, 在 Si<sub>n-1</sub>N<sup>+</sup> (n=3~8) 团簇中 Si<sub>3</sub>N<sup>+</sup> 和 Si<sub>5</sub>N<sup>+</sup> 稳定性较好; 在 Si<sub>n-2</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup> (n=3~8) 团簇中

$\text{Si}_3\text{N}_2^+$  和  $\text{Si}_5\text{N}_2^+$  稳定性较好; 在  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^-$  ( $n=3\sim 8$ ) 团簇中  $\text{Si}_4\text{N}^-$  和  $\text{Si}_6\text{N}^-$  稳定性较好; 在  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2^-$  ( $n=3\sim 8$ ) 团簇中  $\text{Si}_3\text{N}_2^-$  和  $\text{Si}_5\text{N}_2^-$  稳定性较好。可以初步推断, 对于  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^+$  团簇, 总原子数是偶数的团簇比总原子数为奇数的团簇稳定; 对于  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^-$  及  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2$  阴阳离子团簇, 总原子数是奇数的团簇比总原子数为偶数的团簇稳定。

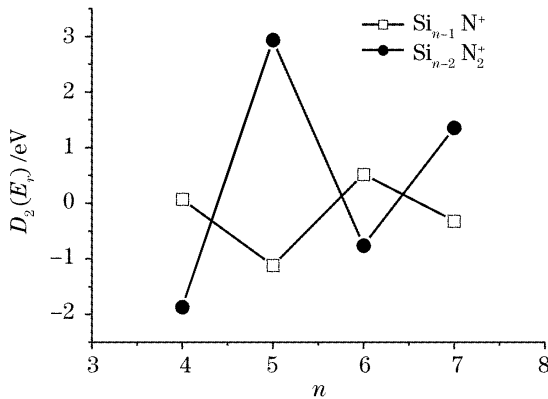


图 3  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^+$  和  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2^+$  ( $n=3\sim 8$ ) 团簇的  $D_2(E_r)$  与总原子数  $n$  之间的关系

Fig. 3  $D_2(E_r)$  as a function of  $n$  for  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^+$  and  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2^+$  ( $n=3\sim 8$ ) clusters

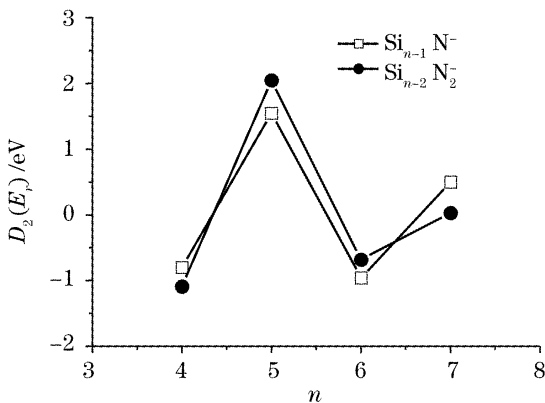


图 4  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^-$  和  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2^-$  ( $n=3\sim 8$ ) 团簇的  $D_2(E_r)$  与总原子数  $n$  之间的关系

Fig. 4  $D_2(E_r)$  as a function of  $n$  for  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^-$  and  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2^-$  ( $n=3\sim 8$ ) clusters

## 4 结 论

利用密度泛函理论中的 B3LYP 方法, 在 6-311G(d) 基组上对  $\text{Si}_{n-1}\text{N}$  和  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2$  ( $n=3\sim 8$ ) 阴阳离子团簇的几何结构、振动频率、能量和热力学性质进行了系统的研究, 其结果是:

- 1) 得到了各团簇的最稳定结构和光电子能谱。
- 2)  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2$  阴阳离子团簇对称性比  $\text{Si}_{n-1}\text{N}$  阴阳离子团簇对称性好。
- 3)  $\text{Si}_{n-1}\text{N}$  ( $n=3\sim 8$ ) 阴阳离子团簇的几何结构

在总原子数  $n\leq 4$  时为平面结构,  $n>4$  时为立体结构;  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2$  ( $n=3\sim 8$ ) 阴阳离子团簇的几何结构在总原子数  $n\leq 6$  时为平面结构,  $n>6$  时为立体结构。

4) 对于  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^+$  团簇, 总原子数是偶数的团簇比总原子数为奇数的团簇稳定; 对于  $\text{Si}_{n-1}\text{N}^-$  及  $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2$  阴阳离子团簇, 总原子数是奇数的团簇比总原子数为偶数的团簇稳定。

致谢 感谢西安交通大学多学科材料研究中心提供计算方面的帮助。

## 参 考 文 献

- 1 Zhu Yong, Shen Weidong, Ye Hui *et al.*. Silicon nitride thin films deposited by R. F. magnetron sputtering[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(1): 154~157 (in Chinese)  
朱 勇, 沈伟东, 叶 辉 等. 磁控反应溅射  $\text{SiN}_x$  薄膜的研究[J]. *光子学报*, 2005, **34**(1): 154~157
- 2 Liu Xuejian, Jin Chengyu, Zang Junji *et al.*. Growth rate and surface morphology of silicon nitride thin films by low pressure chemical vapor deposition[J]. *J. Inorganic Materials*, 2004, **19**(2): 379~384 (in Chinese)  
刘学建, 金承钰, 张俊计 等. 低压 CVD 氮化硅薄膜的沉积速率和表面形貌[J]. *无机材料学报*, 2004, **19**(2): 379~384
- 3 Zhu Pinpin, Li Zhong, Liu Jiansheng *et al.*. Energy spectrum calculations of ions Ar atomic clusters explosions irradiated by a superintense femtosecond laser pulse[J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(10): 1157~1160 (in Chinese)  
朱频频, 黎 忠, 刘建胜 等. 飞秒强激光作用下 Ar 原子团簇离子能谱计算[J]. *光学学报*, 2001, **21**(10): 1157~1160
- 4 Norman Goldberg, Muhammad Iraqi, Helmut Schwarz *et al.*. A combined experimental and theoretical study of the neutral, cationic, and anionic  $\text{Si}_3\text{N}$  cluster molecule [J]. *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**(4): 2871~2879
- 5 Fernando R. Ornellas, Suehiro Iwata. Ab initio studies of silicon and nitrogen clusters; cyclic or linear  $\text{Si}_2\text{N}$ ? [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(26): 10919~10927
- 6 Fernando R. Ornellas, Suehiro Iwata. Structures and energetics of new nitrogen and silicon molecules; An ab initio study of  $\text{Si}_2\text{N}_2$  [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(40): 16155~16161
- 7 Fernando R. Ornellas, Leonardo T. Ueno, Suehiro Iwata. Diazasilene ( $\text{SiNN}$ ): Is there a conflict between experiment and theory? [J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**(1): 151~157
- 8 Roger L. DeKock, Roger S. Grev, Henry F. Schaefer III. The valence isoelectronic molecules CCO, CNN, SiCO, and SiNN in their triplet ground states; Theoretical predictions of structures and infrared spectra[J]. *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**(5): 3016~3027
- 9 Igor S. Ignatyev, Henry F. Schaefer III. Diazasilene ( $\text{SiNN}$ ). A comparison of coupled cluster methods with experiment and local density functional methods[J]. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**(19): 7632~7634
- 10 David A. Dixon, Roger L. DeKock. The electronic structure and vibrational frequencies of CNN and SiNN from local density functional methods[J]. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**(2): 1157~1161
- 11 Christopher W. Murray, Gregory J. Laming, Nicholas C. Handy *et al.*. Structure and vibrational frequencies of CNN and SiNN using nonlocal density functional theory [J]. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(9): 1868~1871
- 12 Jian Wang, Leif A. Eriksson, Russell J. Boyd *et al.*. Diazasilene ( $\text{SiNN}$ ): A comparative study of electron density distributions derived



- from Hartree-Fock, second-order Møller-Plesset perturbation theory, and density functional methods[J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(7): 1844~1850
- 13 Randall D. Davy, Henry F. Schaefer III. Open chain versus cyclic 14-electron triatomics; molecular structures and vibrational frequencies of  $P_2Si$ ,  $P_2C$ ,  $SiN_2$  and  $Si_2S$ [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **255**(1): 171~178
- 14 Gerd Jungnickel, Thomas Frauenheim, Koblar Alan Jackson. Structure and energetics of  $Si_nN_m$  clusters; Growth pathways in a heterogenous cluster system[J]. *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**(3): 1295~1305
- 15 Zhang Fuchun, Deng Zhouhu, Yan Junfeng *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of ZnO[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1203~1209 (in Chinese)  
张春富, 邓周虎, 阎军锋 等. ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2006, **26**(8): 1203~1209
- 16 Xiao Qi, Qiu Guanzhou, Tan Wenqing *et al.*. Density functional calculation of electronic structure and optical properties of  $FeS_2$  (pyrite)[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(12): 1501~1506 (in Chinese)  
肖 奇, 邱冠周, 覃文庆 等.  $FeS_2$  (pyrite) 电子结构与光学性质的密度泛函计算[J]. *光学学报*, 2002, **22**(12): 1501~1506
- 17 Frisch M J, Trucks G W *et al.*. GAUSSIAN 03, Revision A. 1, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003

## 《激光技术及其应用》汇编介绍

为了更好地服务科研工作者、工程技术人员以及其他激光行业的从业人员,总结研究开发经验,中国科学院上海光学精密机械研究所光学期刊联合编辑部从近年来《中国激光》和《光学学报》上发表的论文中精选了激光实验技术与应用方向的优秀论文,结集出版。

论文集共收录论文 39 篇,主要反映了激光器技术、传感器技术、微细加工技术、光学测量与计量等方面的研究进展。

感兴趣的读者请与本刊发行部的高先生联系。

电 话:021-69918253      E-mail:gfhai@siom.ac.cn

《中国激光》编辑部