

氮化镓中性和离子团簇结构与振动光谱的研究

李恩玲¹ 马德明¹ 刘满仓¹ 王雪文²

(¹ 西安理工大学理学院, 陕西 西安 710048; ² 西北大学信息科学与技术学院, 陕西 西安 710068)

摘要 用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法,在 6-31G* 基础上对 GaN_m (m=2~7) 和 Ga₂N_m (m=3~6) 中性和阴阳离子团簇的几何结构和振动光谱进行了系统的研究。得到了各团簇的几何结构和稳定性幻数规律,这些团簇的几何结构均为平面结构;富 N 氮化镓团簇的 N-N 键的振动频率为 2200 cm⁻¹;所有团簇中都有 N₂ 或 N₃ 分子单元,而且在所有分子中 N₃ 分子单元中的两个 N-N 键长也基本相同;富 N 氮化镓离子系列团簇的能隙范围比其对应中性系列团簇的宽。

关键词 团簇;密度泛函理论(DFT);几何结构;振动光谱

中图分类号 O469 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092912.3248

Research on Structure and Vibrational Frequency of GaN Neutral and Ion Clusters

Li Enling¹ Ma Deming¹ Liu Mancang¹ Wang Xuewen²

¹ School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an, Shaanxi 710048, China

² School of Information Science and Technology, Northwestern University, Xi'an, Shaanxi 710068, China

Abstract The method of B3LYP/6-31G* in density functional theory (DFT) was used to optimize the geometrical configuration and study the vibrational frequency of GaN_m (m=2~7) and Ga₂N_m (m=3~6) neutral and ion clusters. The structures and stability magic number regularity of the clusters were obtained, all structures of these clusters are plane. The vibrational frequency of N-N band of nitrogen-rich GaN clusters is 2200 cm⁻¹. There is N₂ or N₃ unit in the structures of all cluster, and the length of two N-N bonds of N₃ of all clusters are equal mainly. The band gap range of nitrogen-rich GaN ion clusters is broader than nitrogen-rich GaN neutral clusters.

Key words cluster; density functional theory(DFT); geometrical structure; vibrational frequency

1 引言

GaN 是一种直接宽禁带半导体材料,具有优异的化学和物理稳定性,室温下禁带宽度为 3.4 eV,热导率高、电子饱和漂移速度大、介电常数小等,这些特点使 GaN 材料在高亮度短波长发光二极管、半导体激光器及光电探测器、光学数据存储、高性能紫外探测器和高温、高频、大功率半导体器件等光电子学和微电子学领域具有广泛的应用前景。近年在国际性的材料、半导体物理、光电子等学术会议上,GaN 基材料和器件研究是交流的热点。目前,GaN 材料制备技

术及其在微电子和光电子等方面的应用要求对其团簇分子的物理和化学性质有足够的了解。近几年,人们用第一性原理已经对 III-V 族化合物团簇分子在理论模拟和实验上作了大量的研究^[1~7]。有关氮化镓团簇的研究有:Costales 等^[8,9]用密度泛函理论(DFT)对 Ga_nN_n (n=4~6) 中性及阴离子团簇进行了研究,Song 等^[10~13]用全势能线性 Muffin-Tin 轨道组合(FP-LMTO)方法计算了 Ga_nN_n (n=3~6) 和 Ga_nN_m (n+m≤8)^[14]团簇的结构。

密度泛函理论已经成功地用于计算分子的结构

收稿日期: 2008-12-08; 收到修改稿日期: 2009-03-17

基金项目: 西安市应用材料创新基金(XA-AM-200812)、西安市应用发展研究计划项目(YF07064)和西安理工大学博士启动基金(108-210904)资助课题。

作者简介: 李恩玲(1965—), 博士, 教授, 主要从事纳米半导体材料制备与模拟等方面的研究。

E-mail: lienling@xaut.edu.cn

和光电子特性^[15-17],用 B3LYP/6-31G* 密度泛函方法对 GaN_m ($m=2\sim 7$) 和 Ga_2N_m ($m=3\sim 6$) 中性和阴阳离子团簇进行了系统的计算,得到了这些团簇的基态结构。

2 计算方法

计算是在 Dell 工作站上使用 Gaussian03 程序^[18]进行的。首先,在结构优化的过程中,探索 GaN 团簇的几何结构规律,选择尽可能多的初始结构(对不同的团簇分子分别设计了 20~40 多种初始结构);在 HF/STO-3G 水平上对所设计团簇的构型进行优化计算;然后,再将优化结果作为 HF/6-31G* 水平的初始参数重新进行全构型优化;为了得到势能面上的最小位置,即最稳定结构;最后,在更高层次上用 B3LYP/6-31G* 方法再进行一次更精确的优化计算,即对这些结构进行优化和频率计算,得到能量较低的 10~20 种结构。本文主要对其中无虚频、且能量最低的结构(文中称基态结构,即最稳定结构)和能量第二低的结构(文中称亚稳态结构)进行论述。

3 结果与讨论

3.1 几何结构

3.1.1 GaN_m ($m=2\sim 7$) 和 Ga_2N_m ($m=3\sim 6$) 中性团簇的结构

GaN_m ($m=2\sim 7$) 和 Ga_2N_m ($m=3\sim 6$) 中性团簇的基态几何结构如图 1 所示。图中大球和小球分别表示 Ga 原子和 N 原子,原子间距分别小于

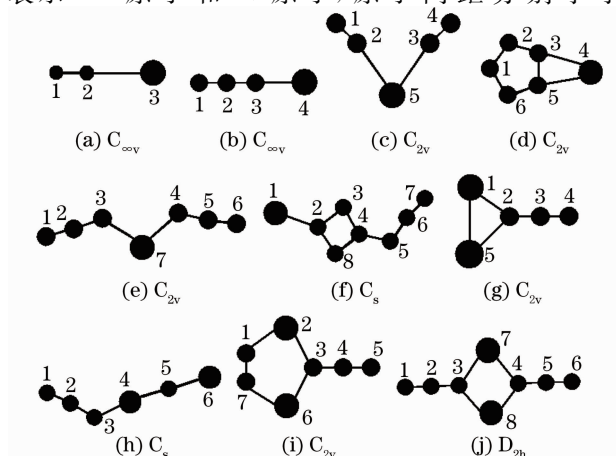


图 1 GaN_m ($m=2\sim 7$) 和 Ga_2N_m ($m=3\sim 6$) 中性团簇的基态结构

Fig. 1 Ground-state structures of GaN_m ($m=2\sim 7$) and Ga_2N_m ($m=3\sim 6$) neutral clusters

0.3400 nm (Ga-Ga), 0.2400 nm (Ga-N) 及 0.1400 nm (N-N) 时成键。表 1 给出了基态结构的几何参数。

表 1 GaN_m ($m=2\sim 7$) 和 Ga_2N_m ($m=2\sim 6$)

团簇基态结构的键长

Table 1 The bond length of the ground-state structures of GaN_m ($m=2\sim 7$) and Ga_2N_m ($m=2\sim 6$) clusters

Cluster	Bond lengths /nm	
GaN_2	1-2	0.1124
	2-3	0.2260
GaN_3	1-2	0.1147
	2-3	0.1200
	3-4	0.1920
GaN_4	1-2	0.1116
	2-5	0.2360
GaN_5	1-2	0.1314
	3-4	0.2202
GaN_6	1-2	0.1140
	2-3	0.1220
	3-7	0.1910
	4-5	0.1380
GaN_7	1-2	0.1986
	2-3	0.1390
	2-8	0.1370
	3-4	0.1343
	4-8	0.1346
	5-6	0.1240
Ga_2N_3	1-2	0.2133
	2-3	0.1220
	3-4	0.1140
	1-5	0.2910
Ga_2N_4	1-2	0.1140
	2-3	0.1230
	3-4	0.1840
	4-5	0.1690
Ga_2N_5	5-6	0.2840
	1-2	0.2220
	2-3	0.2160
	3-4	0.1233
Ga_2N_6	4-5	0.1140
	1-7	0.1150
	1-2	0.1140
Ga_2N_6	2-3	0.1220
	3-7	0.2120
	3-8	0.2120

GaN_m ($m=2\sim 7$) 和 Ga_2N_m ($m=3\sim 6$) 团簇均为平面结构。

GaN_2 ; Kandalam 等^[19]在密度泛函理论的基础上运用非局域密度近似的方法计算了 GaN_2 团簇的结构; Song 等^[14]用 FP-LMTO 方法计算了 GaN_2 团

簇的结构,得到 GaN_2 的结构是三角形 C_{2v} 构型。本文得到 GaN_2 的最低能态的结构是 $C_{\infty v}$ 构型,如图 1(a)所示, Ga-N 键长是 0.2260 nm, N-N 键长是 0.1124 nm。 GaN_2 的另一结构是 C_s 构型, Ga-N 键长是 0.2243 nm, N-N 键长是 0.1120 nm, N-N-Ga 键角是 163.50° ,比基态能量高 0.02 eV,和图 1(a)几乎是简并的。在 GaN_2 结构中,由于 N-N 键强于 Ga-Ga 键,所以 GaNN 结构比 NGaN 结构稳定。

GaN_3 :最低能量结构如图 1(b),是直线型 $C_{\infty v}$ 构型, N1-N2 键长是 0.1147 nm, N2-N3 键长是 0.1200 nm, N3-Ga4 键长是 0.1920 nm。Song 等^[14]得到 GaN_3 的结构是弯曲的 Ga-N-N-N (C_s) 构型,键长和结果吻合较好,在计算的过程中也设计了这种弯曲 C_s 结构,但最终优化结果为直线型 $C_{\infty v}$ 构型,与 AlN_3 基态构型相同^[20]。

GaN_4 :基态结构如图 1(c)具有 C_{2v} 对称性,相当于两个 GaN_2 分子公用一个 Ga 原子对接而成,与 Song 等^[14]得到的结构相同。 N-N 键长是 0.116 nm, Ga-N 键长是 0.2360 nm, N-Ga-N 键角是 73.1° , Ga-N 键长比文献^[14]的稍长, N-Ga-N 键角比文献^[14]的小。 GaN_4 还有一亚稳态是弯曲的 N-Ga-N-N-N (C_s) 构型,比基态能量高 4.868 eV,这个构型文献^[14]中也有。

GaN_5 :基态结构如图 1(d),是一个具有 C_{2v} 对称的平面基态结构,5 个 N 原子构成一个等边五角形, N-N 键长是 0.1314 nm, Ga-N 键长是 0.2202 nm,这与文献^[14]吻合,但文献^[14]是立体结构,本文在计算中也设计了这样的立体结构,但最终得到的是平面结构。

GaN_6 :基态结构如图 1(e)所示,是 C_{2v} 构型,相当于两个弯曲的 Ga-N-N-N 结构公用一个 Ga 原子对接而成,各种键长与 GaN_3 结构的键长也基本相同,与文献^[14]吻合较好。

GaN_7 :对于 GaN_7 ,计算结果与文献^[14]完全吻合。如图 1(f),基态是 C_s 构型, Ga-N 键长是 0.1986 nm,4 个 N 原子组成的环形结构的 N-N 键长在 0.1340~0.1400 nm 之间, N_3 结构中的 N-N 键长分别是 0.1240 和 0.1140 nm。

Ga_2N_3 :该分子具有 C_{2v} 对称,如图 1(g)所示,与文献^[14]结构一样,可以看作是一个弯曲的 Ga-N-N-N 结构再连接一个 Ga 原子而构成。

Ga_2N_4 :基态结构如图 1(h),具有 C_s 对称,是平面结构,与文献^[14]结果不同。图 1(h)可看作是 GaN_4 的亚稳态结构再连接一个 Ga 原子而成。

$\text{Ga}_4\text{-N}_3$ 与 $\text{Ga}_6\text{-N}_5$ 键长是 0.1840 nm, $\text{Ga}_4\text{-N}_5$ 键长是 0.1690 nm, N_3 结构中的 N-N 键长分别是 0.1240 和 0.1140 nm。

Ga_2N_5 :图 1(i)是具有 C_{2v} 对称的构型,相当于在 Ga_2N_3 [图 1(g)]的两个 Ga 原子上再连接一个 N_2 构成,与文献^[14]完全吻合。各种键长如表 1 所示。

Ga_2N_6 :是由 2 个 Ga_2N_3 [图 1(g)]结构公用两个 Ga 原子对接而成,如图 1(j)是 D_{2h} 构型,与文献^[14]计算结果相同。

GaN_m ($m=2\sim 7$) 和 Ga_2N_m ($m=3\sim 6$) 中性团簇的计算结果和其他文献的结果吻合较好。

3.1.2 GaN_m ($m=2\sim 7$) 和 Ga_2N_m ($m=3\sim 6$) 离子团簇的几何构型

对 GaN_m^- ($m=2\sim 7$)、 Ga_2N_m^- ($m=3\sim 6$) 与 GaN_m^+ ($m=2\sim 7$)、 Ga_2N_m^+ ($m=3\sim 6$) 离子团簇的几何结构进行了计算,结果如图 2 所示。正负离子团簇对称点群相同时,只列出一种结构,点群不同时,正负离子簇的结构分别用 c(cationic) 和 a(anionic) 表示。表 2 给出了这些分子的对称性和几何参数。可以看出,相同分子对应的正负离子结构差异较大,与中性团簇相比较,在 GaN_m^- ($m=2\sim 7$) 和 Ga_2N_m^- ($m=3\sim 6$) 中,4a(C_s),6a(C_{2v}),8a(C_{2v}) 等 3 个结构与中性团簇不同;而 GaN_m^+ ($m=2\sim 7$) 和 Ga_2N_m^+ ($m=3\sim 6$) 中,3c(C_s),4c(C_s),8c(C_s),9c(C_{2v}) 等 4 个结构与中性团簇不同。即使对称点群相同的结构,键长、键角等几何参数也有较大差异,可见原子团簇的电荷状态对簇合物的结构影响较大。

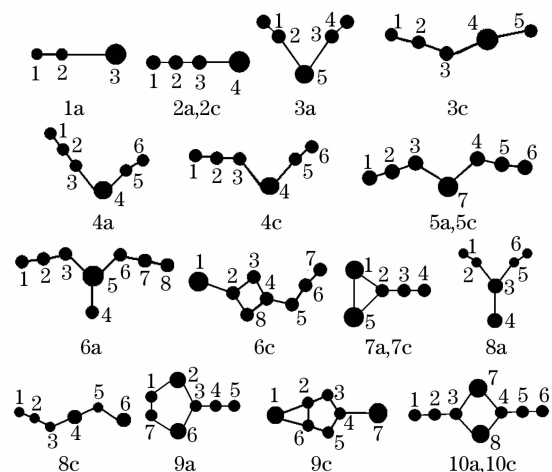


图 2 GaN_m^- ($m=2\sim 7$)、 Ga_2N_m^- ($m=3\sim 6$) 与 GaN_m^+ ($m=2\sim 7$)、 Ga_2N_m^+ ($m=3\sim 6$) 团簇的几何构型

Fig. 2 Structures of GaN_m^- ($m=2\sim 7$), Ga_2N_m^- ($m=3\sim 6$) and GaN_m^+ ($m=2\sim 7$), Ga_2N_m^+ ($m=3\sim 6$) clusters

表 2 $\text{GaN}_m^- (m=2\sim7)$, $\text{Ga}_2\text{N}_m^- (m=3\sim6)$ 与 $\text{GaN}_m^+ (m=2\sim7)$, $\text{Ga}_2\text{N}_m^+ (m=3\sim6)$ 团簇的对称性和键长
Table 2 The symmetry and bond length of $\text{GaN}_m^- (m=2\sim7)$, $\text{Ga}_2\text{N}_m^- (m=3\sim6)$ and $\text{GaN}_m^+ (m=2\sim7)$, $\text{Ga}_2\text{N}_m^+ (m=3\sim6)$ clusters

Structure	Symmetry	Bond length / nm	
1a	$C_{\infty V}$	1-2	0.1154
		2-3	0.2080
2a	$C_{\infty V}$	1-2	0.1171
		2-3	0.1190
		3-4	0.2040
3a	C_{2V}	1-2	0.1139
		2-5	0.2130
4a	C_S	1-2	0.1168
		2-3	0.1190
		3-4	0.2030
2c	$C_{\infty V}$	4-5	0.2170
		5-6	0.1140
		1-2	0.1131
3c	C_S	2-3	0.1220
		3-4	0.1730
		1-2	0.1130
4c	C_S	2-3	0.1250
		3-4	0.1790
		4-5	0.1850
		1-2	0.1140
5c	C_{2V}	2-3	0.1220
		3-4	0.2030
		4-5	0.2430
		5-6	0.1104
5a	C_{2V}	1-2	0.1130
		1-2	0.1161
		2-3	0.1200
6a	C_{2V}	3-7	0.2054
		1-2	0.1154
		2-3	0.1210
		3-5	0.1950
7a	C_{2V}	4-5	0.1800
		1-2	0.2170
		1-5	0.2792
		2-3	0.1210
8a	C_{2V}	3-4	0.1150
		1-2	0.1131
		2-3	0.1250
6c	C_S	3-7	0.1790
		1-2	0.2284
		2-3	0.1420
		2-8	0.1310
		4-5	0.1330
		5-6	0.1270
6-7	0.1120		

(续表)

Structure	Symmetry	Bond length / nm	
7c	C_{2V}	1-2	0.2160
		1-5	0.3997
		2-3	0.1250
		3-4	0.1130
8c	C_S	1-2	0.1132
		2-3	0.2130
9a	C_{2V}	3-4	0.2420
		1-2	0.2040
		1-7	0.1187
		2-3	0.2220
		3-4	0.1210
10a	D_{2h}	4-5	0.1150
		1-2	0.1161
		2-3	0.1210
		3-7	0.2120
9c	C_{2V}	2-3	0.1240
		3-4	0.1798
		4-5	0.1770
		5-6	0.1840
10c	D_{2h}	1-2	0.2389
		2-3	0.1300
		2-6	0.1340
		3-4	0.1320
9c	C_{2V}	4-7	0.2230
		1-2	0.1132
		2-3	0.1240
10c	D_{2h}	3-7	0.2060

计算出 GaN_2^+ 的所有构型(平面三角形和线状)中均有很强的 N-N 键,键长是 0.1104 nm,比中性团簇的 N-N 键长短 1.8%,但是 Ga-N 键长均大于 2.670 nm,所以在图 2 中没有给出它们的构型。可以推测失去的电子是 Ga 原子的最外层电子,而两个 N 原子形成了稳定的 N_2 结构。

GaN_5^- (4a) 的结构可以看成是一个 GaN_3 分子和一个 GaN_2 分子对接而成; GaN_7^- (6a) 的结构可以看成是一个 GaN_6^- 结构的 Ga 原子上再连接一个 N 原子而构成; Ga_2N_4^- (8a) 的结构可以看成是一个 GaN_4^- 结构的 Ga_5 原子上再连接一个 Ga 原子而构成的; Ga_2N_5^- (9a) 可以看作是 Ga_2N_3^- (7a) 的 Ga_1 和 Ga_5 原子上再连接两个 N 原子而构成的。

GaN_4^+ (3c) 的结构可以看成是一个 GaN_3^+ 亚稳态结构的 Ga 原子上再连接一个 N 原子而构成的; GaN_5^+ (4c) 的结构与 GaN_5^- 结构相似,只是 N_2 - N_3 -Ga4 键角不同; Ga_2N_4^+ (8c) 的结构可以看成是一个 GaN_4^- 结构的 N_5 原子上再连接一个 Ga 原子而构

成的; Ga_2N_5^+ (9c) 的结构可以看成是一个 GaN_5 结构的 N_1 原子上再连接一个 Ga 原子而构成的。

3.2 GaN_m ($m=2\sim 7$) 和 Ga_2N_m ($m=3\sim 6$) 中性和离子团簇的能量和振动光谱

表 3 和表 4 分别给出 GaN_m ($m=2\sim 7$) 和 Ga_2N_m ($m=3\sim 6$) 中性和离子团簇的总能量、零点能、热容、标准熵和能隙等, 从表中可以看出, 在各系列团簇中, 随着团簇尺寸的增大, 零点能、摩尔热容和标准熵数值逐渐增大; 对于 m 相等的 GaN_m^- ($m=2\sim 7$) 和 GaN_m^+ ($m=2\sim 7$) 团簇及 Ga_2N_m^- ($m=3\sim 6$) 和 Ga_2N_m^+ ($m=3\sim 6$) 团簇, 结构的对称性一致

表 3 GaN_m ($m=2\sim 7$) 和 Ga_2N_m ($m=3\sim 6$) 团簇的对称性、总能量、零点振动能、能隙、热容、标准熵和谐振频率

Table 3 The symmetry, total energy, zero-point vibrational energy, energy gap, heat capacity, standard entropy and harmonic vibrational frequency of GaN_m ($m=2\sim 7$) and Ga_2N_m ($m=3\sim 6$) clusters

Cluster	Symmetry	Total energy/ (a. u.)	Zero point energy/ (kJ/mol)	Energy gap /eV	Heat capacity/ [J/(mol·k)]	Standard entropy/ [J/(mol·k)]	Frequencies/cm ⁻¹	
							Intensity vibration	Lowest frequency
GaN_2	$C_{\infty v}$	-55305.28	15.945	5.86	44.30	273.61	2141.3 (s_g)	148.3 (a)
GaN_3	$C_{\infty v}$	-56794.90	34.595	5.19	50.66	272.63	2279.9 (s_g)	158.0 (pi)
GaN_4	C_{2v}	-58285.77	33.108	5.62	80.34	367.52	2194.6 (b_2)	67.4 (a_1)
GaN_5	C_{2v}	-59773.79	59.806	5.36	61.96	317.80	266.0 (a_1)	74.9 (b_2)
GaN_6	C_{2v}	-61262.60	66.141	4.31	94.83	377.12	2225.1 (b_2)	46.9 (b_1)
GaN_7	C_s	-62748.63	79.094	3.89	92.47	383.44	2251.2 (a')	27.1 (a'')
Ga_2N_3	C_{2v}	-109120.95	33.765	4.26	72.84	357.72	2247.3 (a_1)	55.3 (b_2)
Ga_2N_4	C_s	-110610.30	43.972	4.16	87.60	373.81	2277.4 (a')	46.3 (a')
Ga_2N_5	C_{2v}	-112100.83	51.372	4.26	110.74	409.03	2239.6 (a_1)	65.9 (b_1)
Ga_2N_6	D_{2h}	-113591.17	68.966	4.03	119.15	414.87	2251.8 (b_{1u})	44.7 (b_{3u})

表 4 GaN_m^- ($m=2\sim 7$)、 Ga_2N_m^- ($m=3\sim 6$) 与 GaN_m^+ ($m=2\sim 7$)、 Ga_2N_m^+ ($m=3\sim 6$) 团簇的总能量、零点振动能、能隙、热容、标准熵和谐振频率

Table 4 The symmetry, total energy, zero-point vibrational energy, energy gap, heat capacity, standard entropy and harmonic vibrational frequency of GaN_m^- ($m=2\sim 7$), Ga_2N_m^- ($m=3\sim 6$) and GaN_m^+ ($m=2\sim 7$), Ga_2N_m^+ ($m=3\sim 6$) clusters

Cluster	Total energy/ (a. u.)	Zero point energy/ (kJ/mol)	Energy gap /eV	Heat capacity/ [J/(mol·k)]	Standard entropy/ [J/(mol·k)]	Frequencies/cm ⁻¹	
						Intensity vibration	Lowest frequency
1a	-55305.16	16.673	0.86	42.34	256.66	1958.8 (s_g)	225.4 (pi)
2a	-56795.03	32.886	4.78	52.05	283.82	2231.0 (s_g)	133.5 (a)
3a	-58286.17	35.789	2.14	75.57	330.80	2030.9 (b_2)	92.2 (a_1)
4a	-59775.72	50.666	4.45	85.90	368.65	2003.1 (a')	59.4 (a)
5a	-61265.56	65.673	3.93	95.14	377.39	2193.9 (b_2)	46.4 (b_1)
6a	-62752.75	73.232	4.68	112.94	411.15	2228.9 (b_2)	37.8 (b_1)
7a	-109121.64	33.282	1.00	73.18	360.84	2213.5 (a_1)	21.1 (b_2)
8a	-110612.56	35.939	1.90	93.54	398.33	2167.9 (a_1)	24.3 (b_1)
9a	-112101.55	52.080	1.16	108.66	407.97	2206.0 (a_1)	72.2 (b_1)
10a	-113591.70	65.481	0.98	113.94	410.63	2213.0 (b_{1u})	60.8 (b_{3u})
2c	-56785.90	28.512	2.54	54.40	292.88	1388.9 (s_g)	109.1 (a)
3c	-58270.61	37.370	1.73	68.17	321.88	2273.7 (a')	93.0 (a)
4c	-59766.49	47.070	4.39	90.50	389.42	2004.3 (a)	49.4 (a')
5c	-61254.44	66.772	4.05	94.81	369.60	2298.1 (b_2)	49.0 (a_1)

时, 热容和标准熵的数值相差较小, 对称性差异较大的结构热容和标准熵的数值相差较大, 由此可见热容和标准熵的变化可反映出团簇结构的对称性信息。富 N 氮化镓中性团簇的最高已占分子轨道 (HOMO)-最低未占分子轨道 (LUMO) 能量间隔在 3.89~5.86 eV 之间, 表明上述团簇将显示像发光材料一样的性质; GaN_m^- ($m=2\sim 7$) 和 Ga_2N_m^- ($m=3\sim 6$) 离子团簇的 HOMO-LUMO 能量间隔在 0.86~5.60 eV 之间, 比其对应中性团簇的 HOMO-LUMO 能量间隔范围宽, 能显示像半导体材料和发光材料一样的性质。

(续表)

Cluster	Total energy/ (a. u.)	Zero point energy/ (kJ/mol)	Energy gap /eV	Heat capacity/ [J/(mol · k)]	Standard entropy/ [J/(mol · k)]	Frequencies/cm ⁻¹	
						Intensity vibration	Lowest frequency
6c	-62740.71	76.841	4.63	103.60	400.12	2253.0 (a')	51.7 (a)
7c	-109115.16	33.536	4.78	72.68	350.28	2249.0 (a ₁)	77.5 (a ₁)
8c	-110602.16	42.270	5.14	80.17	368.83	2308.2 (a')	41.8 (a)
9c	-112094.46	61.700	5.60	77.89	373.12	222.0 (a ₁)	26.7 (b ₂)
10c	-113583.35	67.502	4.46	120.57	420.98	2256.7 (b _{1u})	40.8 (b _{2u})

表 3 和表 4 还给出了 GaN_m ($m = 2 \sim 7$) 和 Ga_2N_m ($m = 3 \sim 6$) 中性和离子团簇光电子谐振频率的最低频率和红外(IR)最强频率, 括号中指出了相应的振动模式。最低振动频率可以反映所得结构是否存在虚频, 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。从表中可以看出: 1) 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; 2) 富氮 GaN_m ($m = 2 \sim 7$) 和 Ga_2N_m ($m = 3 \sim 6$) 中性和离子团簇基态和亚稳态的最强振动频率中大部分在 2200 cm^{-1} 左右, 与 GaN 的纤锌矿结构和闪锌矿结构的声子模式不同, 在富镓 GaN 团簇的最强振动频率中也没有这个频率^[21~23], 说明 2200 cm^{-1} 是富 N 氮化镓团簇的 N-N 键振动模式。

3.3 稳定性研究

为了考察各系列团簇的稳定性, 还计算了系列团簇能量的二次差分值, 得到如图 3, 图 4 和图 5 所示的曲线。对于 $D_2(E_n)$ 来说, 其数值越大, 簇合物稳定性越高^[24]。从各图可以看出, 随着总原子数的增大, 团簇能量二次差分值均呈峰谷交替规律变化。 GaN_m ($m = 2 \sim 7$) 中 GaN_4 和 GaN_6 较稳定; Ga_2N_m ($m = 3 \sim 6$) 中 Ga_2N_3 和 Ga_2N_5 较稳定。因而可初步推得: 对于富 N 氮化镓中性团簇来说, 总原子数是奇数的团簇比总原子数是偶数的团簇稳定。在 GaN_m^- ($m =$

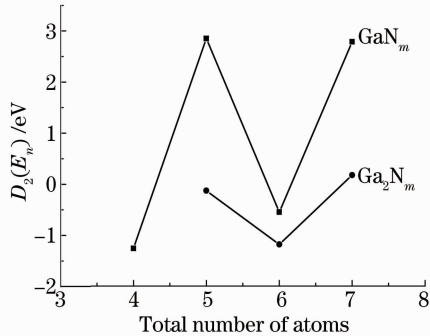


图 3 GaN_m ($m = 2 \sim 7$) 和 Ga_2N_m ($m = 3 \sim 6$) 团簇的 $D_2(E_n)$ 与总原子数的关系

Fig. 3 $D_2(E_n)$ against the number of total atoms of GaN_m ($m = 2 \sim 7$) and Ga_2N_m ($m = 3 \sim 6$) clusters

2~7) 团簇中, 总原子数是奇数的团簇较稳定, 在 Ga_2N_m^- ($m = 3 \sim 6$)、 GaN_m^+ ($m = 2 \sim 7$) 和 Ga_2N_m^+ ($m = 3 \sim 6$) 团簇中, 总原子数是偶数的团簇较稳定。

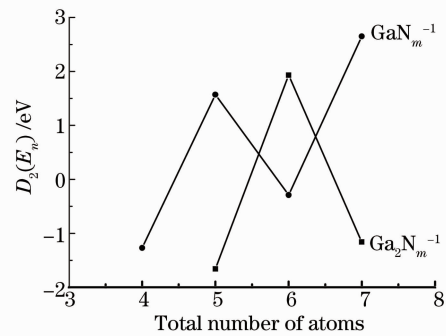


图 4 GaN_m^- ($m = 2 \sim 7$) 和 Ga_2N_m^- ($m = 3 \sim 6$) 团簇的 $D_2(E_n)$ 与总原子数的关系

Fig. 4 $D_2(E_n)$ against the number of total atoms of GaN_m^- ($m = 2 \sim 7$) and Ga_2N_m^- ($m = 3 \sim 6$) clusters

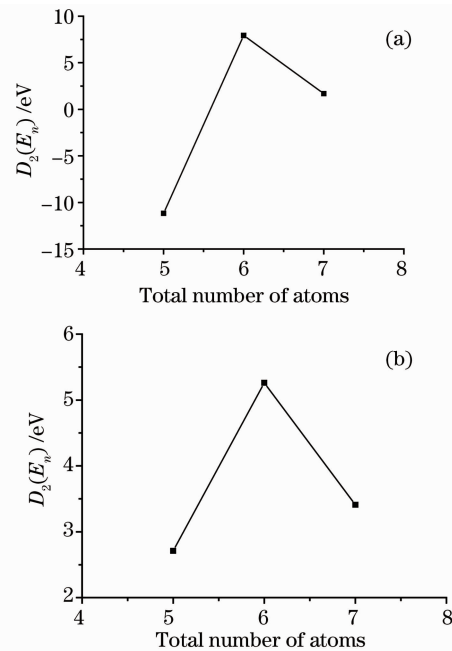


图 5 (a) GaN_m^+ ($m = 2 \sim 7$), (b) Ga_2N_m^+ ($m = 3 \sim 6$) 团簇的 $D_2(E_n)$ 与总原子数的关系

Fig. 5 $D_2(E_n)$ against the number of total atoms of (a) GaN_m^+ ($m = 2 \sim 7$) clusters, (b) Ga_2N_m^+ ($m = 3 \sim 6$) clusters

4 结 论

对 GaN_m ($m=2\sim 7$) 和 Ga_2N_m ($m=3\sim 6$) 中性和离子团簇的计算结果表明: 1) GaN_m ($m=2\sim 7$) 和 Ga_2N_m ($m=3\sim 6$) 中性和离子团簇的基态结构均为平面结构; 2) 所有团簇中都有 N_2 或 N_3 分子单元, 而且在所有分子中 N_3 分子单元中的两个 N-N 键长也基本相同; 3) 富 N 氮化镓离子系列团簇的能隙范围比其对应中性系列团簇的宽。4) 2200 cm^{-1} 是富 N 氮化镓团簇中的强 N-N 键振动模式。

参 考 文 献

- P. Y. Feng, K. Balasubramanian. Electronic states and potential energy curves of Ga_2P , GaP_2 , and their ions [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **265**: 41~47
- Guo Ling, Wu Haishun, Jin Zhihao. First principles investigation of geometry and stability of aluminum phosphorous binary clusters Al_nP_m^- ($n+m=5$) [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2004, **21**(2): 335~342
郭玲, 武海顺, 金志浩. 第一性原理对 Al_nP_m^- ($n+m=5$) 团簇结构和稳定性研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2004, **21**(2): 335~342
- A. Costales, A. K. Kandalam, R. Franco *et al.*. Theoretical study of and vibrational properties of $(\text{AlP})_n$, $(\text{AlAs})_n$, $(\text{GaP})_n$, $(\text{GaAs})_n$, $(\text{InP})_n$, and $(\text{InAs})_n$ clusters with $n=1, 2, 3$ [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(8): 1940~1944
- Li Enling, Chen Guican, Wang Xuewen *et al.*. First principles study on structures and photoelectron spectroscopy about Ga_nP_m^- anions [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2006, **23**(2): 279~286
李恩玲, 陈贵灿, 王雪文等. 第一性原理对 Ga_nP_m^- 阴离子团簇结构及其光电子能谱的研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2006, **23**(2): 279~286
- Ma Wenjin, Wu Haishun. Structure and stability of AlmN^+ ($m=3\sim 9$) [J]. *Chinese J. Struct. Chem.*, 2004, **23**(1): 73~78
马文瑾, 武海顺. AlmN^+ ($m=3\sim 9$) 团簇的结构与稳定性 [J]. 结构化学, 2004, **23**: 73~78
- Li Enling, Yang Chenjun, Chen Guican *et al.*. First principles study on structure and stability of small Ga_nP_m clusters [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(9): 4117~4123
李恩玲, 杨成军, 陈贵灿等. 第一性原理对 Ga_nP_m 小团簇的结构及稳定性的研究 [J]. 物理学报, 2005, **54**(9): 4117~4123
- Jia Wenhong, Wu Haishun. Studies on structures and photoelectron spectroscopy of Ga_mP_n and Ga_mP_n^- clusters [J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(4): 1056~1062
贾文红, 武海顺. Ga_mP_n 和 Ga_mP_n^- 团簇结构及其光电子能谱的理论研究 [J]. 物理学报, 2004, **53**(4): 1056~1062
- A. Costales, A. K. Kandalam, R. Pandey. Theoretical study of neutral and anionic group III nitride clusters: M_nN_n ($M=\text{Al, Ga, and In; } n=4\sim 6$) [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(19): 4508~4514
- A. Costales, R. Pandey. Density functional calculations of small anionic clusters of group III nitrides [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**(1): 191~197
- Song Bin, Ling Li, Cao Peilin. Theoretical study of the structure of small GaN clusters [J]. *J. Zhejiang University*, 2004, **31**(3): 270~276
宋斌, 凌俐, 曹培林. 氮化镓小团簇结构的理论研究 [J]. 浙江大学学报, 2004, **31**: 270~276
- B. Song, P. L. Cao. Theoretical study of structures of Ga_3N_3 cluster [J]. *Phys. Lett. A*, 2002, **300**(4-5): 489~496
- B. Song, P. L. Cao. Theoretical study of structures of Ga_5N_5 cluster [J]. *Phys. Lett. A*, 2002, **306**(1): 57~61
- B. Song, P. L. Cao, B. X. Li. Theoretical study of the structure of Ga_6N_6 cluster [J]. *Phys. Lett. A*, 2003, **315**(3-4): 308~312
- B. Song, P. L. Cao. Geometric and electronic structures of small GaN clusters [J]. *Phys. Lett. A*, 2004, **328**(4-5): 364~374
- Li Enling, Ma Deming, Ma Hong *et al.*. Study on structure and photoelectron spectroscopy about Si_{n-1}N and $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2$ ($n=3\sim 8$) ion clusters [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(11): 1920~1928
李恩玲, 马德明, 马红等. Si_{n-1}N 和 $\text{Si}_{n-2}\text{N}_2$ ($n=3\sim 8$) 离子团簇结构及其光电子能谱的研究 [J]. 光学学报, 2007, **27**(11): 1920~1928
- 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
张富春, 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
- 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
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
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*. *Gaussian 03, Revision A. 1*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003
- A. K. Kandalam, R. Pandey, M. A. Blanco *et al.*. First principles study of polyatomic clusters of AlN , GaN , and InN . 1. structure, stability, vibrations, and ionization [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(18): 4361~4367
- B. H. Boo, Z. Liu. Ab initio investigation of structures and energies of low-lying electronic states of AlN_3 , Al_3N and Al_2N_2 [J]. *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**(9): 1250~1254
- Li Enling, Wang Xuewen, Chen Guican *et al.*. Study of structure and stability of Ga_nN_m^- anions [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(5): 2249~2256
李恩玲, 王雪文, 陈贵灿等. Ga_nN_m^- 阴离子团簇的结构及稳定性的研究 [J]. 物理学报, 2006, **55**(5): 2249~2256
- Li Enling, Chen Guican, Wang Xuewen *et al.*. Study of structure and stability of Ga_nN_m^+ ($n=1\sim 8, m=1\sim 2$) clusters using density functional theory (DFT) [J]. *Chinese J. Computational Physics*, 2007, **24**(4): 480~486
李恩玲, 陈贵灿, 王雪文等. Ga_nN_m^+ ($n=1\sim 8, m=1\sim 2$) 团簇的结构及稳定性的 DFT 研究 [J]. 计算物理, 2007, **24**(4): 480~486
- Li Enling, Chen Guican, Wang Xuewen *et al.*. Ab initio investigation of structures and stability of Ga_nN_m clusters [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2007, **24**(3): 477~485
李恩玲, 陈贵灿, 王雪文等. Ga_nN_m 团簇结构与稳定性的从头算法研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2007, **24**(3): 477~485
- Wang Guanghou. New progress in cluster physics (I) [J]. *Progress in Physics*, 1994, **14**(2): 121~172
王广厚. 团簇物理的新进展 (I) [J]. 物理学进展, 1994, **14**(2): 121~172