

$Ga_m P_n$ 和 $Ga_m P_n^-$ 团簇结构及其 光电子能谱的理论研究*

贾文红 武海顺†

(山西师范大学化学与材料科学学院, 临汾 041004)

(2003 年 5 月 13 日收到 2003 年 12 月 8 日收到修改稿)

采用密度泛函理论中 B3LYP 泛函方法, 在 6-31G* 水平上, 对 $Ga_m P_n$ ($m+n \leq 5$) 团簇及其阴离子的几何构型和振动光谱性质进行了研究. 在相同水平下计算了 $Ga_m P_n^-$ ($m+n \leq 5$) 的垂直电离能和 $Ga_m P_n$ ($m+n \leq 5$) 的绝热电子亲核势. 结果表明, 单线态稳定结构有较高的对称性, 二重态的稳定结构对称性相对较低.

关键词: $Ga_m P_n$ 和 $Ga_m P_n^-$ 团簇, 密度泛函理论, 光电子能谱

PACC: 3640B, 3640C, 8280P

1. 引 言

以磷化镓、磷化铟和砷化镓等 III-V 族化合物团簇为代表的半导体被称为第二代半导体材料, 主要用作通信器件和光电子器件. 这是人类由电子时代进入光电子时代的一个里程碑, 因而受到物理学家、材料学家和化学家的广泛关注^[1,2]. 磷化镓是制造发光二极管的重要原材料, 用它制作的红、橙、黄、绿四色发光二极管, 作为军工和民用光电子器件, 已得到了广泛的应用. 近几年, 人们对磷化镓的研究越来越多. 在理论上, Andreoni^[3]用第一性原理中 Car-Parrinello 近似方法研究了 $(GaP)_n$ ($n=2-5$) 簇的稳定性结构; Feng 等^[4-7]用完全活化空间自洽场 (CASSCF) 和多参考单双组态相互作用方法 (MRSDCI) 报道了 Ga_2P_2 , Ga_2P 和 GaP_2 , Ga_3P_2 和 Ga_2P_3 , Ga_3P 和 GaP_3 的稳定构型和几种电子态结构; Tozzini 等^[8]用 ab initio 分子动力学模拟报道了小的磷化镓的富勒烯结构的自发形成过程和稳定性; Archibong 等^[9,10]用 B3LYP 泛函方法和 CCSD(T) 方法对 GaP , GaP_2 和 Ga_2P_2 进行了计算, 报道了它们的电子亲核势和振动频率; 最近 Archibong 等^[11]又报道了关于 Ga_3P^- 的结构和光致电离谱, Costales 等^[12]用

DMOL 程序中的广义梯度近似 (GGA) 方法及 BPW 修正研究了 $(GaP)_n$ ($n=1-3$) 的结构和振动频率. 在实验上, Li 等^[13]给出了 GaP , Ga_2P 和 GaP_2 的红外光谱; Micić 等^[14]用无机合成的方法合成了 GaP ; Taylor 等^[15]给出了磷化镓阴离子的光电子能谱, 获得了 35 种簇合物的绝热电子亲核势 (AEA) 和垂直电离能 (VDE). Taylor 等^[16,17]在改进了实验方法之后, 又给出了 Ga_2P^- , GaP_2^- 和 $Ga_2P_3^-$ 基态的阴离子光电子能谱.

综上所述, 磷化镓的研究已经不少, 但严格条件下的研究仅限于对磷化镓小分子团簇的研究, 而 Ga_4P 和 GaP_4 以及更大分子的研究尚未见报道. 在文献 [15] 中, Taylor 等给出了 $Ga_m P_n^-$ 的 35 种簇合物的 AEA 及其阴离子的 VDE, 都未能说明其微观结构, 至今也未见相关的理论研究. 磷和镓原子的电子数较多, 在利用量子化学方法研究时, 计算量和计算机耗时是不得不考虑的首要问题. B3LYP 泛函方法计算量只随电子数的三次方增长, 所以可用于较大的分子体系, 计算精度一般可达到 MP2 的水平. 这种计算在包含金属元素的体系中更有优势, B3LYP 泛函方法已经成功地应用于分子的结构性质、光谱、反应机理等许多问题的研究^[18,19]. 本文将采用 B3LYP 泛函方法, 在 6-31G 基组上加一个极化函数, 对 $Ga_m P_n^-$ ($m+n \leq 5$) 及其相应的中性团簇

* 山西省自然科学基金 (批准号: 20011015) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wuhs@dns.sxnu.edu.cn Tel: 0357-2051375.

进行研究. 所得结论对磷镓大体系团簇研究具有重要意义.

2. 计算方法

首先采用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 泛函方法, 在 $6-31G^*$ 水平上, 对 Ga_mP_n ($m+n \leq 5$) 及其阴离子团簇的结构进行了优化, 而且对能量最低的几个结构附近的电子态也做了几何优化. 为了确定得到的构型是势能面上极小点, 在相同水平上对振动频率进行了计算. 同时, 在 B3LYP/6-31 G^* 水平下计算了 Ga_mP_n^- 和 Ga_mP_n ($m+n \leq 5$) 的 VDE 和 AEA, 所采用的计算公式分别为

$$\text{VDE} = E_{\text{Ga}_m\text{P}_n}^{\text{v}} - E_{\text{Ga}_m\text{P}_n}^{\text{l}}, \quad (1)$$

$$\text{AEA} = E_{\text{Ga}_m\text{P}_n}^{\text{l}} - E_{\text{Ga}_m\text{P}_n}^{\text{v}}, \quad (2)$$

式中, $E_{\text{Ga}_m\text{P}_n}^{\text{l}}$ 和 $E_{\text{Ga}_m\text{P}_n}^{\text{v}}$ 分别表示 Ga_mP_n^- 和 Ga_mP_n 最稳定构型的总能量, $E_{\text{Ga}_m\text{P}_n}^{\text{v}}$ 表示 Ga_mP_n 垂直电离后的总能量, 并且与相应的实验结果进行了比较. 全部计算均采用 Gaussian-98 程序在山西师范大学材料化学研究所完成.

3. 结果与讨论

3.1. 几何构型

采用 B3LYP/6-31 G^* 优化得到的 Ga_mP_n ($m+n \leq 5$) 和 Ga_mP_n^- 团簇的基态结构如图 1 所示. 在图 1 中, 当中性和阴离子对称性相同时, 只列出一种结构; 而对于对称性不同时, 则用 n 和 a 分别表示中性和阴离子.

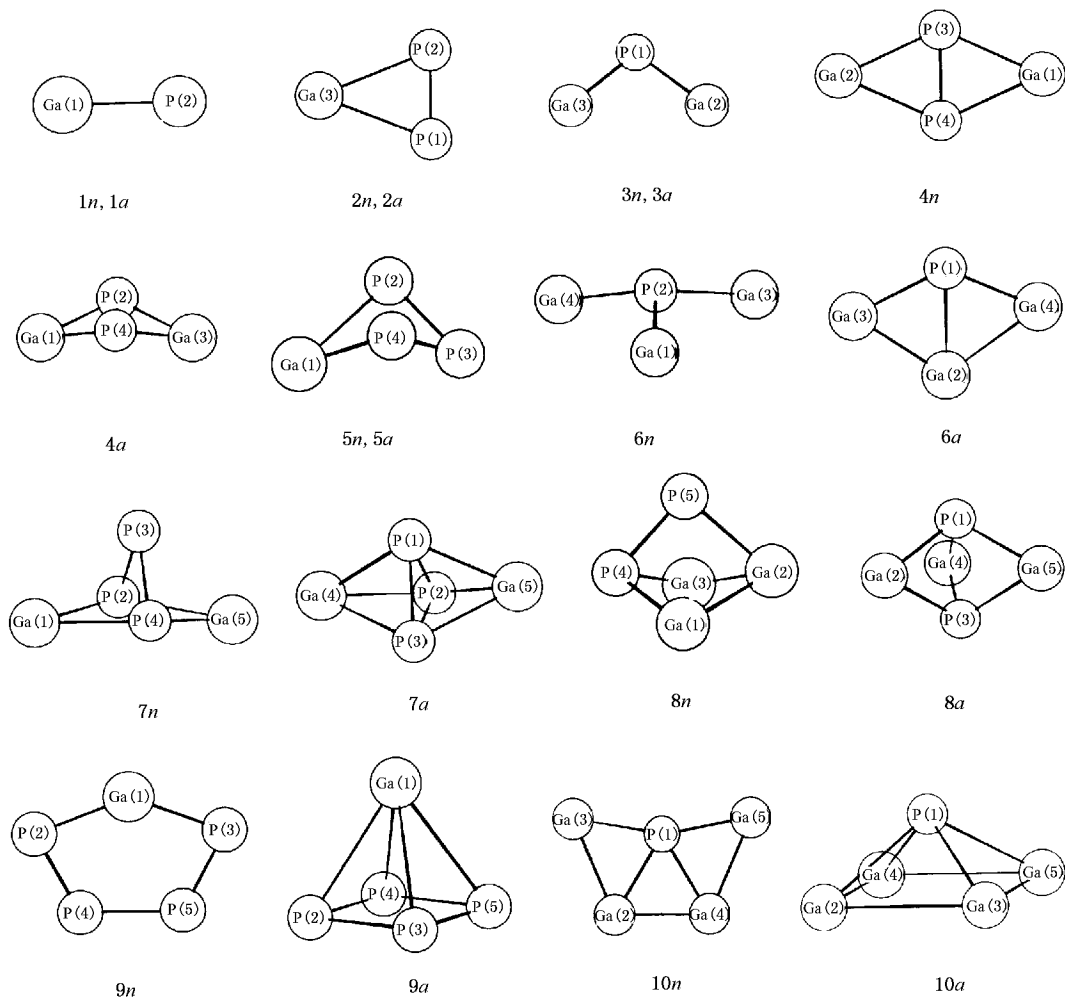


图 1 Ga_mP_n 和 Ga_mP_n^- 的几何结构

3.1.1. Ga_mP_n ($m+n \leq 5$) 的几何构型

Ga_mP_n ($m+n \leq 5$) 团簇相应于图 1 的几何参数列在表 1 中. 从表 1 可以看出: GaP 中 Ga—P 键长为 0.2481 nm. GaP_2 和 Ga_2P 这两个分子具有相同的 C_{2v} 对称结构, 都形成了强的 Ga—P 键, 键长分别为 0.2687 和 0.2409 nm, 在 GaP_2 中存在 P—P 键, 键长为 0.1988 nm, 而在 Ga_2P 中则不存在 Ga—Ga 键, Ga—P—Ga 键角为 117.4° .

在 $m+n=4$ 的原子簇合物中, Ga_2P_2 基态结构是对称性较高的 D_{2h} 点群的平面结构, 具有四个相同的 Ga—P 键, 键长为 0.2584 nm, P—P 键键长为 0.2082 nm. GaP_3 具有 C_s 对称性, 除了有两个等同的 Ga—P 键, 键长为 0.2500 nm, 还存在两个等同的 P—P 键, 键长为 0.2110 nm, Ga(1)—P(2)—P(3) 键角为 86.8° . Ga_3P 与 GaP_3 的成键特征存在很大的差异性, Ga_3P 具有较高对称性, 点群为 C_{3v} , 仅存在

表 1 Ga_mP_n 基态团簇的几何参数

团簇	结构	对称性	电子态	键 长/nm	键 角($^\circ$)		
GaP	$1n$	$C_{\infty v}$	$^3\Sigma^-$	Ga—P	0.2481		
GaP_2	$2n$	C_{2v}	2B_2	Ga—P	0.2687		
				P—P	0.1988		
Ga_2P	$3n$	C_{2v}	2B_1	Ga—P	0.2409	Ga—P—Ga	117.4
Ga_2P_2	$4n$	D_{2h}	1A_g	Ga—P	0.2584	Ga—P—Ga	132.5
				P—P	0.2082		
GaP_3	$5n$	C_s	$^1A'$	Ga(1)—P(2)	0.2500	Ga(1)—P(2)—P(3)	86.8
				P(2)—P(3)	0.2110		
				P(2)—P(4)	0.2474		
Ga_3P	$6n$	C_{3v}	1A_1	Ga—P	0.2366	Ga(1)—P(2)—Ga(3)	114.9
Ga_2P_3	$7n$	C_{2v}	2B_2	Ga(1)—P(2)	0.2582	Ga(1)—P(2)—P(3)	81.1
				P(2)—P(4)	0.2349	Ga(1)—P(2)—Ga(5)	124.3
				P(2)—P(3)	0.2179		
Ga_3P_2	$8n$	C_s	$^2A'$	Ga(1)—Ga(2)	0.2676	Ga(1)—Ga(2)—Ga(3)	89.9
				Ga(1)—P(5)	0.2945	Ga(1)—P(4)—Ga(3)	99.8
				Ga(1)—P(4)	0.2472	Ga(1)—P(5)—Ga(3)	79.9
				Ga(2)—P(5)	0.2375	Ga(2)—P(5)—P(4)	90.5
				P(4)—P(5)	0.2141	Ga(2)—Ga(1)—P(4)	77.1
					Ga(1)—Ga(2)—P(5)	71.1	
					Ga(1)—P(4)—P(5)	79.0	
GaP_4	$9n$	C_{2v}	2B_1	Ga(1)—P(2)	0.2265	P(2)—Ga(1)—P(3)	137.6
				P(4)—P(5)	0.2286	Ga(1)—P(2)—P(4)	83.6
				P(2)—P(4)	0.2089	P(2)—P(4)—P(5)	117.6
						P(3)—Ga(1)—P(4)	92.0
					Ga(1)—P(4)—P(5)	66.8	
Ga_4P	$10n$	C_{2v}	2A_1	Ga(2)—Ga(3)	0.2817	Ga(2)—P(1)—Ga(3)	69.4
				Ga(2)—Ga(4)	0.2558	Ga(3)—P(1)—Ga(4)	130.6
				P(1)—Ga(2)	0.2434	Ga(3)—P(1)—Ga(5)	160.0
				P(1)—Ga(3)	0.2513	Ga(2)—P(1)—Ga(4)	61.2
						Ga(3)—Ga(2)—Ga(4)	113.4

Ga—P 键,键长为 0.2366 nm, Ga(1)—P(2)—Ga(3) 键角为 114.9°.

在 $m+n=5$ 的原子簇合物中,计算 Ga_2P_3 团簇具有 C_{2v} 点群结构的四种可能电子态的能量分别是 2A_1 (-4869.95443 a. u.), 2B_1 (-4869.95332 a. u.), 2A_2 (-4869.95591 a. u.) 和 2B_2 (-4869.96124 a. u.), 所以 Ga_2P_3 团簇的基态几何构型是 C_{2v} 点群 2B_2 态. 对 Ga_3P_2 团簇的 D_{3h} , C_{2v} 和 C_s 结构进行优化发现, D_{3h} 结构的能量较高, C_{2v} 结构的能量较低, 而 C_s 结构的 $^2A'$ 态的能量最低, 因此 Ga_3P_2 团簇的基态几何构型是 C_s 点群的 $^2A'$ 态结构. 在此分子中, 存在一个 P—P 键, 键长为 0.2141 nm, 两个等同的 Ga—P 键, 键长是 0.2472 nm, 另一个 Ga—P 键键长为 0.2375 nm, 还有两个等同的 Ga—Ga 键, 键长为 0.2676 nm. GaP_4 和 Ga_4P 两类簇合物的几何结构具有一定的相似性, 都是平面的 C_{2v} 对称性, GaP_4 是一个由五个原

子组成的单环结构, 形成了一种 Ga—P 和两种 P—P 键, Ga—P 键长为 0.2265 nm, P(2)—P(4) 和 P(4)—P(5) 的键长分别为 0.2089 和 0.2286 nm. 由于 P 可以形成多键, 因此在 Ga_4P 中, P 与四个 Ga 原子均可成键, 其中 P(1)—Ga(2) 和 P(1)—Ga(3) 的键长分别为 0.2513 和 0.2434 nm; Ga(2)—Ga(3) 和 Ga(2)—Ga(4) 的键长分别为 0.2817 和 0.2558 nm. 结果表明: 当 Ga_mP_n 的 $m+n$ 为偶数时, 基态几何构型为高对称的立体结构, $m+n$ 为奇数时, 基态几何构型的对称性较低.

3.1.2. Ga_mP_n^- ($m+n \leq 5$) 团簇的几何构型

Ga_mP_n^- ($m+n \leq 5$) 相应于图 1 结构的几何参数列在表 2 中. 从表 2 可以看出, GaP^- 是 $^2\Sigma^+$ 态, GaP^- 是由 GaP 的 $^3\Sigma^-$ 态得到一个电子而形成的, 该电子占据成键分子轨道, 所以 GaP^- 比 GaP 中的 Ga—P 键长缩短了 0.0340 nm, 变为 0.2142 nm.

表 2 Ga_mP_n^- 基态团簇的几何参数

团簇	结构	对称性	电子态	键长/nm	键角(°)
GaP^-	1a	$C_{\infty v}$	$^2\Sigma^+$	Ga—P 0.2142	
GaP_2^-	2a	C_{2v}	1A_1	Ga—P 0.2483 P—P 0.2074	
Ga_2P^-	3a	C_{2v}	1A_1	Ga—P 0.2263	Ga—P—Ga 106.5
Ga_2P_2^-	4a	C_{2v}	2B_1	Ga—P 0.2474 P—P 0.2241	Ga—P—Ga 115.5
GaP_3^-	5a	C_s	$^2A'$	Ga(1)—P(2) 0.2523 P(2)—P(3) 0.2181 P(2)—P(4) 0.2328	Ga(1)—P(2)—P(3) 77.2
Ga_3P^-	6a	C_{2v}	2B_2	P(1)—Ga(2) 0.2612 Ga(2)—Ga(3) 0.2615 P(1)—Ga(3) 0.2355	Ga(3)—P(1)—Ga(4) 126.5 Ga(3)—Ga(2)—Ga(4) 107.1
Ga_2P_3^-	7a	D_{3h}	$^1A'_1$	P(1)—P(2) 0.2259 P(1)—Ga(4) 0.2597	Ga(4)—P(1)—Ga(5) 119.7
Ga_3P_2^-	8a	D_{3h}	$^1A'_1$	P(1)—Ga(2) 0.2483 P(1)—P(3) 0.2413	Ga(2)—P(1)—Ga(4) 98.4 66.5
GaP_4^-	9a	C_{4v}	1A_1	Ga(1)—P(2) 0.2743 P(2)—P(3) 0.2188	Ga(1)—P(4)—P(2) 90.0 P(3)—P(2)—P(4) 68.7 P(3)—Ga(1)—P(4)
Ga_4P^-	10a	C_{4v}	1A_1	P(1)—Ga(2) 0.2430 P(1)—Ga(5) 0.2431 Ga(3)—Ga(2) 0.2905 P(1)—Ga(3) 0.2905 Ga(3)—Ga(5) 0.2431	Ga(2)—P(1)—Ga(4) 73.4 Ga(3)—Ga(2)—Ga(4) 90.0 Ga(3)—P(1)—Ga(5) 73.4 Ga(3)—Ga(5)—Ga(4) 90.0 Ga(3)—P(1)—Ga(4) 115.3 Ga(2)—P(1)—Ga(5) 115.3 Ga(2)—Ga(3)—Ga(5) 90.0

GaP_2^- 和 Ga_2P^- 对称性与相应的中性分子相同, 均具有 C_{2v} 对称, 都形成了强的 Ga—P 键, 键长分别是 0.2483 和 0.2263 nm, 比其中性分子的 Ga—P 键长分别缩短了 0.0204 和 0.0146 nm. 在 GaP_2^- 中存在 P—P 键, 键长为 0.2074 nm, 比 GaP_2 中的 P—P 键伸长了 0.0086 nm. 而在 Ga_2P^- 中不存在 Ga—Ga 键, Ga—P—Ga 键角比 Ga_2P 减少了约 11° .

在 $m+n=4$ 的原子簇合物中, Ga_2P_2^- 的阴离子具有 C_{2v} 对称性, 存在四个等同的 Ga—P 键, 键长为 0.2474 nm, 比其中性分子的 Ga—P 键长略微减小; P—P 键长为 0.2241 nm, 比其中性分子的 P—P 键长略微伸长. GaP_3^- 与其中性分子在结构上非常相似, 只是 Ga—P 和 P—P 键分别增加了 0.002 和 0.007 nm, $\text{Ga}(1)—\text{P}(2)—\text{P}(3)$ 键角减小了 10° , 根据 Franck-Condon 原理, GaP_3^- 的 AEA 与 VDE 应该相差不多, 这与实验上观测到的结果完全一致^[15]. Ga_3P^- 的结构比 Ga_3P 多一个电子, 由于 Jahn-Teller 效应的存在, 对称性降低为 C_{2v} 点群. 在 Ga_3P^- 中有两种不同的 Ga—P 键, 键长分别为 0.2355 和 0.2612 nm, 两个等同的 Ga—Ga 键的键长为 0.2615 nm, $\text{Ga}(3)—\text{P}(1)—\text{Ga}(4)$ 键角为 126.5° , $\text{Ga}(3)—\text{Ga}(2)—\text{Ga}(4)$ 键角为 107.1° .

在 $m+n=5$ 的原子簇合物中, Ga_2P_3^- 和 Ga_3P_2^- 的基态几何构型都是 D_{3h} 对称性的 $^1A'_1$ 电子态. Ga_2P_3^- 的三个 P 原子形成一个等边三角形, 两个 Ga 原子分别在此平面的两侧, 因此具有三个等同 P—P 键和六个等同 Ga—P 键, 相应的键长分别为 0.2259 和 0.2597 nm, $\text{Ga}(4)—\text{P}(1)—\text{Ga}(5)$ 键角为 119.7° , 这与 ab initio 得到的结果是一致的^[16,17]. Ga_3P_2^- 团簇中不存在 Ga—Ga 键, 仅有 Ga—P 形成的键, 键长为 0.2483 nm, $\text{Ga}(2)—\text{Ga}(1)—\text{P}(4)$ 键角为 98.4° . GaP_4^- 和 Ga_4P^- 是对称性很高的 C_{4v} 结构, 四个 P (Ga) 原子形成一个正方形, $\text{Ga}(P)$ 原子在其中心的上方, GaP_4^- 中 Ga—P 键长为 0.2743 nm; P—P 键长为 0.2188 nm, Ga_4P^- 中 Ga—P 键长为 0.2432 nm; Ga—Ga 键长为 0.2904 nm. 结果表明: 当 Ga_mP_n^- 的 $m+n$ 为奇数时, 基态几何构型为高对称的立体结构, $m+n$ 为偶数时, 基态几何构型的对称性较低.

3.2. 振动频率

Ga_mP_n 和 Ga_mP_n^- 团簇基态的总能量、零点能和谐振频率列在表 3 中. 计算得到振动频率均为正值, 表明各结构均为势能面上的极小点. 表 3 中仅给出了强度较大的 2—3 种红外 (IR) 振动模式.

表 3 Ga_mP_n 和 Ga_mP_n^- 团簇基态的总能量、零点能和谐振频率

团簇	结构	总能量/a. u.	零点能/kJ·mol ⁻¹	谐振频率/cm ⁻¹
GaP	1n	-2264.21489	1.62	27(σ)
GaP ₂	2n	-2605.62203	5.97	12(b_2), 19(a_1)*, 7(a_1)
Ga ₂ P	3n	-4187.19441	3.63	24(a_1), 31(b_2)*
Ga ₂ P ₂	4n	-4528.59359	8.27	10(b_{2u}), 25(b_{1u})*
GaP ₃	5n	-2946.98963	11.54	16(a'), 21(a')*, 44(a'')
Ga ₃ P	6n	-6110.19132	5.93	20(a_1), 33(e)*
Ga ₂ P ₃	7n	-4869.96124	13.01	10(b_1), 2(b_2), 23(b_2)*
Ga ₃ P ₂	8n	-6451.55189	10.70	15(a'')*, 21(a''), 23(a')
GaP ₄	9n	-3288.35251	16.58	14(a_1), 41(b_2), 53(b_2)*
Ga ₄ P	10n	-8033.14584	7.35	16(a_1), 26(a_1), 33(b_2)*
GaP ⁻	1a	-2264.27934	2.69	449(σ)
GaP ₂ ⁻	2a	-2605.68100	6.36	23(b_2), 25(a_1)*
Ga ₂ P ⁻	3a	-4187.28684	4.85	34(a_1), 41(b_2)*
Ga ₂ P ₂ ⁻	4a	-4528.65390	7.91	14(b_1), 29(b_2)*
GaP ₃ ⁻	5a	-2947.05689	10.75	22(a')*, 37(a'')
Ga ₃ P ⁻	6a	-6110.24945	6.49	28(a_1), 32(b_2)*
Ga ₂ P ₃ ⁻	7a	-4870.05823	13.78	9(e'), 26(a_2'')*
Ga ₃ P ₂ ⁻	8a	-6451.64107	10.40	18(a_2''), 27(e')*
GaP ₄ ⁻	9a	-3288.45930	17.16	13(e), 21(a_1)*
Ga ₄ P ⁻	10a	-8033.21388	8.11	27(a_1), 30(e)*

* 表示最大强度的 IR 振动模式.

从表3可以看出,计算得到 GaP 、 GaP_2 和 Ga_2P 的 IR 振动模式分别在 271 、 199 、 676 及 319 cm^{-1} , 与实验上观测到的 $284^{[13]}$ 、 222 、 $690^{[17]}$ 和 311 cm^{-1} 相符。

GaP_2^- 的 IR 振动模式在 232 和 250 cm^{-1} , Ga_2P^- 强的 IR 振动模式在 341 cm^{-1} , 与实验值 GaP_2^- (590 和 260 cm^{-1})、 Ga_2P^- (375 cm^{-1})^[17] 相符, 而且表明实验上获得的 GaP_2^- 在 590 cm^{-1} 位置的振动模式是 a_1 (232 cm^{-1}) 和 b_2 (250 cm^{-1}) 两个振动叠加的结果。

在 $m+n=4$ 的原子簇合物中, 中性与其阴离子强的 IR 振动模式几乎在相同的位置。例如, Ga_2P_2 和 Ga_2P_2^- 强的 IR 振动模式分别在 255 和 295 cm^{-1} 处; GaP_3 和 GaP_3^- 强的 IR 振动模式分别在 212 和 223 cm^{-1} 处。

在 $m+n=5$ 的团簇中, 由于其中性和阴离子的基态结构有很大的差异性, 因此, 它们的 IR 振动模式是完全不同的。比如 GaP_4 在 536 cm^{-1} 处有一个 b_2 的振动模式, 而 GaP_4^- 却在 210 cm^{-1} 处有一个全对称的振动。

通过对 IR 理论值与实验值的比较, 说明我们所采用的理论计算方法是合理的, 优化的基态结构是可靠的。

3.3. Ga_mP_n 的 AEA 及其阴离子的 VDE

在 B3LYP/6-31G* 水平下, 计算得到的 Ga_mP_n ($m+n \leq 5$) 的 AEA 和 Ga_mP_n^- ($m+n \leq 5$) 的 VDE 分别示于图2和图3。从图2可以看出, Ga_mP_n 的 AEA 与实验值一致性很好, 绝对误差最大的是 GaP_4 簇合物, 大约为 0.60 eV , 而绝对误差最小的只有 0.10 eV 。从图3可以看出, Ga_mP_n^- 的 VDE 与实验值符合很好, Ga_3P^- 和 Ga_2P_3^- 的 VDE 与实验值误差仅有 0.04 和 0.05 eV , 相对误差最大的是 10.4% , 最小的只有 1.6% 。为了进一步探讨 VDE 的变化规律, 根据 Koopmans 定理, 即正则 Hartree-Fock 方程的第 k 个本征值近似等于体系的第 k 个轨道上电子的电离势 (E_k) 我们在图3中也给出了 Ga_mP_n^- 的 HOMO 的本征值之负值与团簇的关系。可以看出, E_k 值的变化趋势与实验值和理论计算的 VDE 一致。

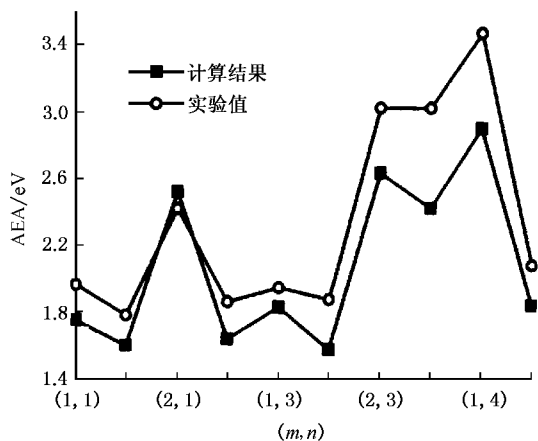


图2 Ga_mP_n 的 AEA

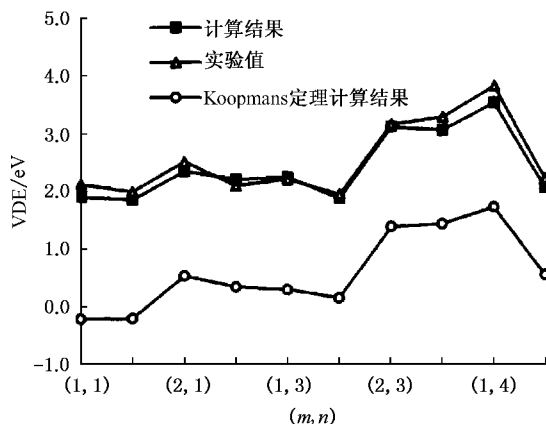


图3 Ga_mP_n^- 的 VDE

4. 结 论

采用 DFT 对 Ga_mP_n ($m+n \leq 5$) 团簇及其阴离子的几何构型、红外光谱和光电子能谱进行了研究, 得到 Ga_mP_n ($m+n \leq 5$) 团簇及其阴离子的基态几何构型。结果表明: 单线态的稳定结构是高对称的结构, 二重态稳定结构对称性较低。而且在理论上计算出 Ga_mP_n^- ($m+n \leq 5$) 的 VDE 和 Ga_mP_n ($m+n \leq 5$) 的 AEA, 与实验结果是一致的, 充分表明了所采用理论计算方法的合理性。

- [1] He J , Zheng H P 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2580 (in Chinese) [何 军、郑浩平 2002 物理学报 **51** 2580]
- [2] Liu Q , Gong M L , Yan P *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **12** 2756 (in Chinese) [柳 强、巩马理、闫 平等 2002 物理学报 **12** 2756]
- [3] Andreoni W 1992 *Phys. Rev. B* **45** 4203
- [4] Feng P Y , Balasubramanian K 1996 *Chem. Phys. Lett.* **258** 387
- [5] Feng P Y , Balasubramanian K 1997 *Chem. Phys. Lett.* **265** 41
- [6] Feng P Y , Balasubramanian K 1997 *Chem. Phys. Lett.* **265** 547
- [7] Feng P Y , Balasubramanian K 1998 *Chem. Phys. Lett.* **288** 1
- [8] Tozzini V , Buda F , Fasolino A 2000 *Phys. Rev. Lett.* **20** 4554
- [9] Archibong E F , St-Amant A 2000 *Chem. Phys. Lett.* **316** 151
- [10] Archibong E F , St-Amant A 2000 *Chem. Phys. Lett.* **330** 199
- [11] Archibong E F , St-Amant A , Goh S K *et al* 2002 *Chem. Phys. Lett.* **361** 411
- [12] Costales A , Kandalam A K , Pandey R 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 1940
- [13] Li S , Van Zee R J , Weltner W Jr 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 11393
- [14] Mičić O I , Sprague J R , Curtis C J *et al* 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 7754
- [15] Taylor T R , Asmis K R , Xu C *et al* 1998 *Chem. Phys. Lett.* **297** 133
- [16] Taylor T R , Asmis K R , Gomez H *et al* 1999 *Eur. Phys. J. D* **9** 317
- [17] Taylor T R , Asmis K R , Gomez H *et al* 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 4620
- [18] He C L , Wang F , Li J M 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1911 (in Chinese) [何春龙、王 锋、李家明 2003 物理学报 **52** 1911]
- [19] Wang F , Zhang F S 2003 *Chin. Phys.* **12** 164

Studies on structures and photoelectron spectroscopy of Ga_mP_n and Ga_mP_n^- clusters^{*}

Jia Wen-Hong Wu Hai-Shun

(School of Chemistry and Material Science , Shanxi Normal University , Linfen 041004 , China)

(Received 13 May 2003 ; revised manuscript received 8 December 2003)

Abstract

Using density functional theory associated with the B3LYP method with 6—31G^{*} basis set , we have carried out the optimizing calculations of the geometry , electronic state and vibrational frequency for Ga_mP_n^- ($m + n \leq 5$) clusters , moreover , discussed the vertical detachment energy of Ga_mP_n^- and the adiabatic electron affinities of Ga_mP_n . The results show that the structures with singlet have higher symmetry , while the one with doublet has lower symmetry .

Keywords : Ga_mP_n and Ga_mP_n^- clusters , density functional theory , photoelectron spectroscopy

PACC : 3640B , 3640C , 8280P

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Shanxi Province , China (Grant No. 20011015) .