

# 第一性原理对 $Ga_nP_m$ 小团簇的结构及稳定性的研究\*

李恩玲<sup>1,2)</sup> 杨成军<sup>3)</sup> 陈贵灿<sup>1)</sup> 王雪雯<sup>4)</sup> 马德明<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 西安交通大学微电子研究所, 西安 710049)

<sup>2)</sup> 西安理工大学理学院, 西安 710048)

<sup>3)</sup> 咸阳师范学院物理系, 咸阳 712000)

<sup>4)</sup> 西北大学电子系, 西安 710068)

(2004 年 12 月 20 日收到, 2005 年 1 月 24 日收到修改稿)

利用密度泛函理论(DFT)对  $Ga_nP$  和  $Ga_nP_2$  ( $n = 1-7$ ) 团簇的几何结构、电子态及稳定性进行了研究. 在 B3LYP/6-31G\* 水平上进行了结构优化和频率分析, 得到了  $Ga_nP$  和  $Ga_nP_2$  ( $n = 1-7$ ) 团簇的基态结构. 结果表明,  $n \leq 5$  团簇的几何结构基本上为平面结构,  $n > 5$  的团簇均为立体结构. 在  $Ga_nP_2$  ( $n = 1-6$ ) 团簇中, P-P 比 Ga-P 容易成键. 在  $Ga_nP$  和  $Ga_nP_2$  ( $n = 1-7$ ) 团簇中,  $Ga_3P$ ,  $Ga_4P$ ,  $GaP_2$ ,  $Ga_2P_2$  和  $Ga_4P_2$  的基态结构最稳定. 在所研究的团簇中, 稳定性随团簇总原子数的增大而减小.

关键词:  $Ga_nP_m$  团簇, 密度泛函理论(DFT), 几何结构, 电子态

PACC: 3640B, 3640C, 7115M

## 1. 引言

III-V 族化合物半导体材料在各种光电器件, 比如太阳能电池、高速度器件、光电探测器及发光二极管等中应用很广泛. 人们用第一性原理已经对化合物半导体材料在理论模拟和实验上作了大量的研究<sup>[1-6]</sup>. 近年来, 有关磷化镓团簇的研究也有一些. Feng 等<sup>[7-10]</sup>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)研究了  $Ga_2P_2$ ,  $Ga_2P$ ,  $GaP_2$ ,  $Ga_3P_2$ ,  $Ga_2P_3$ ,  $Ga_3P$  和  $GaP_3$  等团簇的稳定构型和电子态; Archibong 等<sup>[11]</sup>用 B3LYP 泛函方法和 CCSD(T) 方法对  $GaP$ ,  $GaP_2$  和  $Ga_2P_2$  进行了计算, 得到了它们的电子亲合势和振动频率; Costales 等<sup>[12]</sup>用 DMOL 程序中的广义梯度近似(GGA)研究了  $(GaP)_n$  ( $n = 1-3$ ) 的结构和振动频率; 贾文红等<sup>[13]</sup>用 B3LYP/6-31G\* 计算了  $Ga_nP_m$  ( $n < 5$ ,  $m < 5$ ) 中性和阴离子团簇的结构和光电子能谱; Li 等<sup>[14]</sup>给出了  $GaP$ ,  $Ga_2P$  和  $GaP_2$  的红外光谱; Micic 等<sup>[15]</sup>给出了  $GaP$  的光吸收谱; Taylor 等<sup>[16]</sup>给出了磷化镓阴离子团簇的光电子能谱, 获得了 35 种磷化镓

团簇的绝热电子亲合势(AEA)和垂直电离能(VDE).

本文用 B3LYP/6-31G\* 密度泛函方法对  $Ga_nP$  和  $Ga_nP_2$  ( $n = 1-7$ ) 团簇进行了计算, 得到了这些团簇基态的几何和电子结构.

## 2. 计算方法

本文是在 Dell 工作站上使用 Gaussian03 程序<sup>[17]</sup>进行计算的. 采用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 泛函方法, 在 6-31G\* 水平上, 通过寻找对称多维势能面对  $Ga_nP$  和  $Ga_nP_2$  ( $n = 1-7$ ) 团簇的结构进行了优化, 对能量最低的几个结构的电子态也作了优化; 为了确定得到的构型是势能面上的极小点, 在相同水平上对振动频率进行了计算; 并计算了  $Ga_nP_m$  团簇的绝热电子亲合势.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 几何结构与电子态

$Ga_nP$  和  $Ga_nP_2$  ( $n = 1-7$ ) 团簇基态和亚稳态的

\* 人事部留学回国人员基金(批准号: 108220218), 西北大学博士启动基金(批准号: 0kyqdf075)资助的课题.

几何构型如图 1 和图 2 所示,表 1 给出了基态结构

的几何参数.图1和图2中大球和小球分别表示Ga

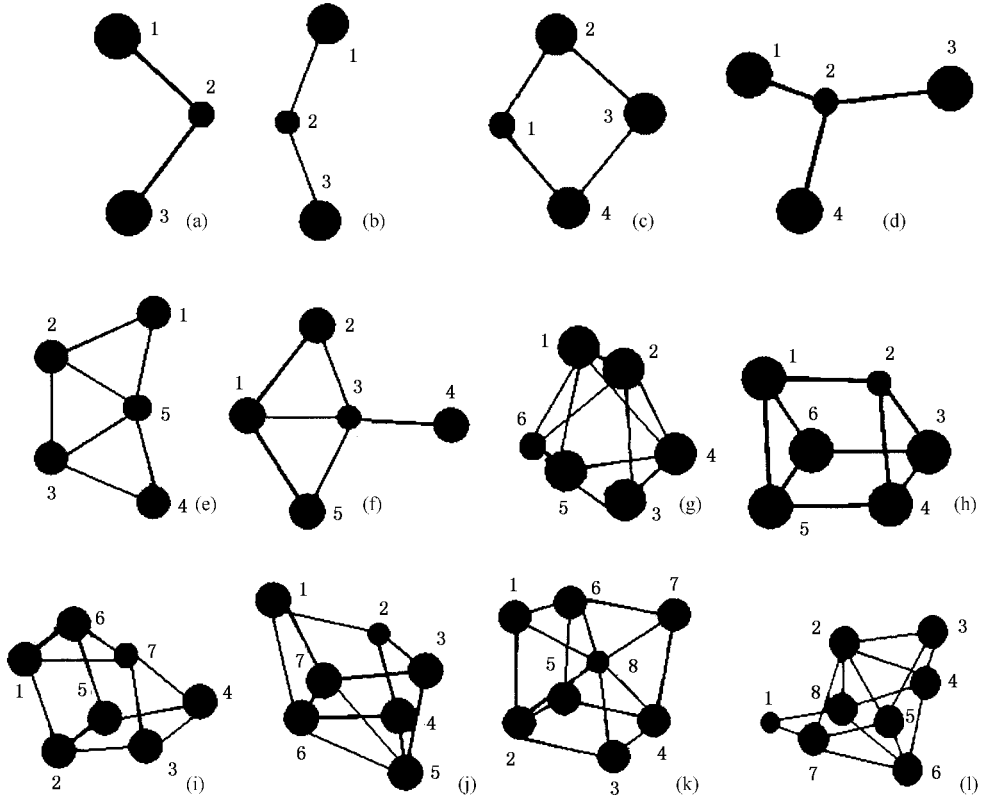


图 1  $Ga_n P (n = 2-7)$  团簇的几何构型

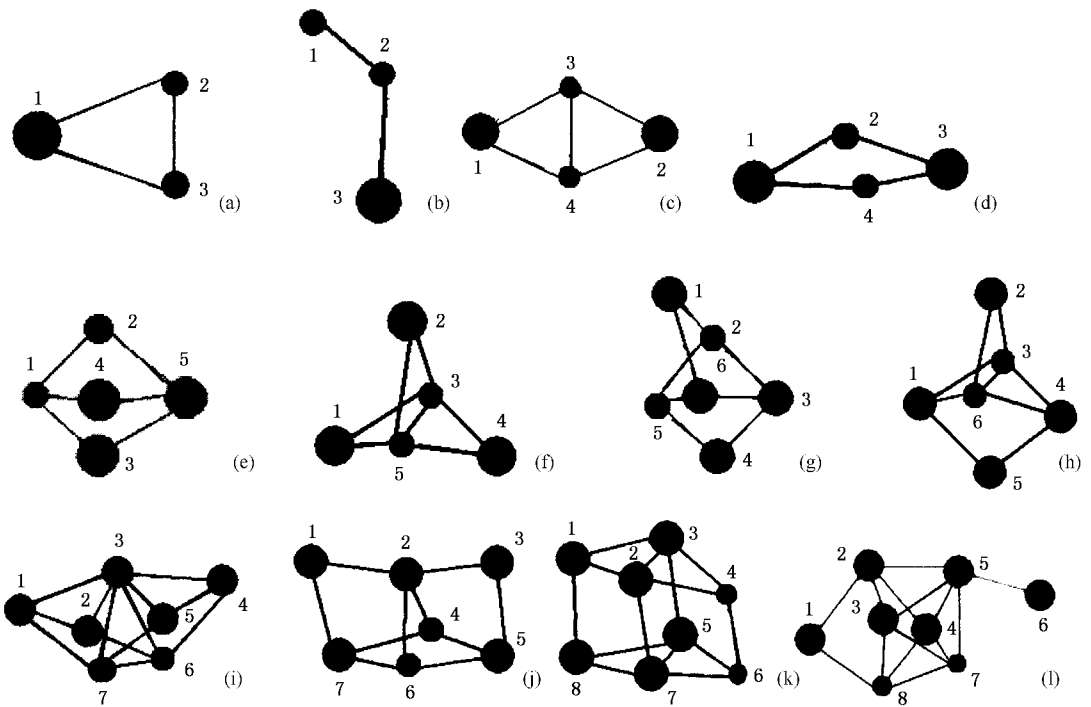


图 2  $Ga_n P_2 (n = 1-6)$  团簇的几何构型

表 1  $Ga_nP$  和  $Ga_nP_2$  ( $n = 1-7$ ) 团簇基态的几何参数

团簇	键长/nm		团簇	键长/nm		团簇	键长/nm	
$Ga_2P$	1—2	0.2202		1—6	0.2640		1—7	0.2560
	2—3	0.2350		2—3	0.2470		2—3	0.2500
$GaP_2$	1—2	0.2687		3—6	0.2410		2—5	0.2490
	2—3	0.1980		2—5	0.2210		2—7	0.2900
$Ga_2P_2$	1—3	0.2584	$Ga_5P$	1—2	0.2440	$Ga_6P_2$	6—7	0.2450
	1—4	0.2080		1—4	0.2970		1—2	0.2520
$Ga_3P$	2—1	0.2283		1—6	0.2650		1—8	0.2610
	2—3	0.2530		2—3	0.2696		2—3	0.2970
	3—1	0.3030		3—4	0.2468		2—4	0.2560
$Ga_3P_2$	1—2	0.2141	$Ga_5P_2$	3—6	0.2380		2—7	0.2530
	1—3	0.2472		1—2	0.2887		4—6	0.2210
	2—4	0.2940		1—3	0.2840		4—5	0.2735
	2—5	0.2370		1—5	0.4163		5—7	0.2780
	3—5	0.2670		1—7	0.2700		6—7	0.2410
$Ga_4P$	1—2	0.2810		2—5	0.4230	$Ga_7P$	1—2	0.2800
	1—5	0.2433		2—7	0.2780		1—6	0.2800
	2—3	0.2550		3—7	0.2740		1—8	0.2550
	2—5	0.2500		5—7	0.2430		2—5	0.2500
$Ga_4P_2$	1—2	0.2450	$Ga_6P$	6—7	0.2220		2—8	0.2620
	1—3	0.3740		1—2	0.2593		5—8	0.2760
	1—5	0.3030		1—3	0.3716		6—7	0.2800
			1—6	0.2890				

原子和 P 原子。

### 3.1.1. $Ga_nP$ ( $n = 2-7$ ) 的几何结构与电子态

$Ga_2P$ : 贾文红等<sup>[13]</sup>用 B3LYP/6-31G\* 方法计算, 给出  $Ga_2P$  的基态是  $C_{2v}(^2B_1)$ , 键角为  $117.4^\circ$ , 有两个相同的 Ga-P 键, 键长是  $0.2409\text{nm}$ . 我们用相同的方法计算, 得到  $Ga_2P$  的基态是  $C_s(^2A')$ , 如图 1(c) 所示, 键角为  $95.9^\circ$ , 两个 Ga-P 键长不同, 分别是  $0.2202\text{nm}$  和  $0.2350\text{nm}$ , 其能量比贾文红给出的基态能量低  $0.36\text{eV}$ . 亚稳态是  $C_{2v}(^2B_2)$ , 如图 1(b) 所示, 键角是  $138.7^\circ$ , 有两个相同的 Ga-P 键, 键长是  $0.2239\text{nm}$ , 其能量比我们给出的基态能量高  $0.14\text{eV}$ , 比贾文红给出的基态能量低  $0.22\text{eV}$ .

$Ga_3P$ : 贾文红等<sup>[13]</sup>用 B3LYP/6-31G\* 方法计算, 给出  $Ga_3P$  的基态是  $C_{3v}(^1A_1)$ . 我们用相同的方法计算, 结果  $C_{2v}(^1A_1)$  (图 1(c)) 构型比  $C_{3v}(^1A_1)$  (图 1(d)) 构型的总能量低  $0.07\text{eV}$ , 两个能量几乎是简并的.  $C_{2v}(^1A_1)$  有两个相同的 Ga-P 键和两个相同的 Ga-Ga 键.

$Ga_4P$ : 贾文红等<sup>[13]</sup>用 B3LYP/6-31G\* 方法计算, 给出  $Ga_4P$  的基态为  $C_{2v}(^2A_1)$ , 我们用同样的方法计算出的结果与其相同,  $Ga_4P$  的基态为  $C_{2v}(^2A_1)$ , 如图 1(e) 所示.  $Ga_4P$  的基态几何结构为平面结构, P 与四个 Ga 均可成键, 键长分别为  $0.2500\text{nm}$  和  $0.2433\text{nm}$ .  $Ga_4P$  的亚稳态为  $C_{2v}(^2B_2)$ , 如图 1(f) 所示, 其几何结构为平面结构, 能量比基态高  $0.07\text{eV}$ .

$Ga_5P$ :  $Ga_5P$  的基态是  $C_s(^1A')$ , 如图 1(g) 所示, 是非平面几何结构, 在  $Ga_3P_2$  的基态结构中, 把 P2 原子换成两个 Ga 原子就得到  $Ga_5P$  结构.  $Ga_5P$  的亚稳态也是  $C_s(^1A')$ , 如图 1(h) 所示, 其几何结构为立体结构, 能量比基态高  $0.10\text{eV}$ . 我们算出的  $Ga_5P$  所有构型中,  $C_s$  结构比  $C_{2v}$  结构稳定, 基态构型(图 1(g))的 HOMO-LUMO 能隙比其他构型都大.

$Ga_6P$ :  $Ga_6P$  的基态构型是  $C_2(^2B)$ , 如图 1(i) 所示, 是非平面几何结构.  $Ga_6P$  的亚稳态是  $C_s(^2A')$ , 如图 1(j) 所示, 比基态的能量高  $0.11\text{eV}$ , 另外两个

低能态构型分别是  $C_{2v}(^2B_1)$  和  $C_{2v}(^2B_2)$  其能量比基态能量分别高出 0.99eV 和 1.11 eV. 基态的 HOMO-LUMO 能隙比其他构型都大,这也进一步说明了基态构型(图 1(i))是最稳定的构型.

$Ga_7P$ :  $Ga_7P$  的基态是  $C_s(^1A')$ ,如图 1(k)所示,几何结构为立体结构. 在  $Ga_6P$  的基态结构中,在原子(4,6,7)之间连接一个 Ga 原子就得到  $Ga_7P$  的基态结构.  $Ga_7P$  的亚稳态是  $C_s(^1A')$ ,如图 1(l)所示,其能量比基态能量高 0.25eV, HOMO-LUMO 能隙比基态小.

### 3.1.2. $Ga_nP_2$ ( $n = 1-6$ ) 的几何构型与电子态

$GaP_2$ : 贾文红等<sup>[13]</sup>用 B3LYP/6-31G\* 方法计算,我们用与贾文红相同的方法计算,结果与贾文红和 Feng 等<sup>[8]</sup>的计算结果及前人的实验结果<sup>[11,14,16]</sup>都相同, $GaP_2$  的基态为  $C_{2v}(^2B_2)$ ,是三角形平面结构,如图 2(a)所示.  $GaP_2$  团簇的基态有两个相同的 Ga-P 键和一个很强的 P-P 键, P-P 键长是 0.1980nm. 亚稳态为  $C_s(^2A'')$ ,如图 2(b)所示,比基态能量高 0.64eV.

$Ga_2P_2$ : 贾文红等<sup>[13]</sup>用 B3LYP/6-31G\* 方法计算,我们用与贾文红等相同的方法计算,结果与贾文红和 Feng 等<sup>[7]</sup>的计算结果及实验结果<sup>[16]</sup>都相同,  $Ga_2P_2$  的基态是  $D_{2h}(^1A_g)$ ,为菱形平面结构,如图 2(c)所示,有四个相同的 Ga-P 键和一个很强的 P-P 键, P-P 键长是 0.2080nm.  $Ga_2P_2$  的基态构型与  $In_2P_2$ <sup>[18]</sup>相同,为  $D_{2h}(^1A_g)$ ,这说明磷的 III-V 化合物  $X_2P_2$  可能具有相同的构型.  $Ga_2P_2$  的亚稳态为  $C_{2v}(^3A_2)$ ,如图 2(d)所示,比基态能量高 0.92eV.

$Ga_3P_2$ : 贾文红等<sup>[13]</sup>用 B3LYP/6-31G\* 方法计算,我们用与贾文红等相同的方法计算,结果与其相同,  $Ga_3P_2$  的基态为  $C_s(^2A')$ ,是立体结构,如图 2(e)所示,有三个不同的 Ga-P 键,两个 Ga-Ga 键和一个很强的 P-P 键, P-P 键长是 0.2141nm. 此结构可以看作是在  $Ga_3P$  的基态结构(图 1(c))中的 P1 和 Ga3 原子之间加一个 P 原子而得到. Feng 等<sup>[9]</sup>的计算给出  $Ga_3P_2$  的基态构型是  $C_{2v}$ ,我们计算出  $Ga_3P_2$  的亚稳态构型为  $C_{2v}$ ,如图 2(f)所示,也是一立体结构,其能量比基态高 0.40eV.

$Ga_4P_2$ :  $Ga_4P_2$  的基态是  $C_2(^1A)$ ,如图 2(g)所示,是一立体结构,在  $Ga_3P_2$  的基态结构(图 2(e))的 P2 和 Ga4 原子之间加一个 Ga 原子就得到  $Ga_4P_2$  的基态结构.  $Ga_4P_2$  的亚稳态为  $C_{2v}(^1A_1)$ ,如图 2(h)所

示,也是一立体结构,其能量比基态高 0.34eV, HOMO-LUMO 能隙比基态(图 2(g))小. 在  $Ga_4P_2$  结构中, P-P 优先成键,键长是 0.2210nm.

$Ga_5P_2$ :  $Ga_5P_2$  的基态是  $C_2(^2B)$ ,如图 2(i)所示,是一个立体结构.  $Ga_5P_2$  的亚稳态为  $C_{2v}(^2B_2)$ ,如图 2(j)所示,也是一个立体结构,其能量比基态高 0.49eV, HOMO-LUMO 能隙比基态(图 2(i))小. 在  $Ga_5P_2$  结构中, P-P 优先成键,键长是 0.2220nm.

$Ga_6P_2$ :  $Ga_6P_2$  的基态是  $C_s(^1A')$ ,如图 2(k)所示,是一个立体结构.  $Ga_6P_2$  的亚稳态为  $C_s(^1A')$ ,如图 2(l)所示,也是一个立体结构,其能量比基态高 0.54eV, HOMO-LUMO 能隙比基态(图 2(k))小. 在  $Ga_5P_2$  的基态结构(图 2(i))的 Ga4 原子上再连接一个 Ga 原子就得到  $Ga_6P_2$  的亚稳态结构. 在  $Ga_6P_2$  结构中, P-P 比 P-Ga 优先成键, P-P 键长是 0.2210nm.

在  $GaP_2$ ,  $Ga_2P_2$ ,  $Ga_3P_2$ ,  $Ga_4P_2$ ,  $Ga_5P_2$  和  $Ga_6P_2$  的结构中均存在很强的 P-P 键,所以我们可以推断:在  $Ga_nP_2$  团簇中, P-P 比 P-Ga 优先成键.

另外,  $Ga_nP_m$  团簇的基态几何结构和  $Ga_s$ <sup>[19]</sup> ( $s = n + m$ ) 团簇的几何结构相似.  $Ga_2P_2$  团簇的基态几何结构与  $Ga_4(D_{2h})$  的基态几何结构相同,即在  $Ga_4$  团簇的基态结构中用两个 P 原子代替两个 Ga 原子的位置,便得到  $Ga_2P_2$  团簇的基态结构.  $Ga_3P$  团簇的基态几何结构与  $Ga_4$  团簇的基态几何结构也有相似之处,在  $Ga_4$  团簇的基态结构中,用一个 P 原子代替一个 Ga 原子的位置就得到  $Ga_3P$  的结构,在此  $D_{2h}$  结构退化成  $C_{2v}$  结构. 在  $Ga_5$  团簇的基态几何结构中,用两个 P 原子代替两个 Ga 原子的位置就得到  $Ga_3P_2$  的基态几何结构.  $Ga_4P$  的基态几何结构与  $Ga_5$  亚稳态几何结构相同,是一个平面结构,在  $Ga_5$  团簇的亚稳态结构中,用一个 P 原子代替一个 Ga 原子的位置就得到  $Ga_4P$  的基态结构.  $Ga_5P$  的基态几何结构与  $Ga_6$  团簇的其中一个低能态几何结构相似,一个 P 原子代替  $Ga_6$  中的一个 Ga 原子的位置.  $Ga_5P_2$  团簇的基态几何结构与  $Ga_7$  的基态几何结构相似,一个 P 原子代替  $Ga_7$  中的一个 Ga 原子的位置.  $Ga_7P$  基态几何结构与  $Ga_8$  的基态几何结构相似,一个 P 原子代替  $Ga_8$  中的一个 Ga 原子的位置.

### 3.2. 振动频率

$Ga_nP$  和  $Ga_nP_2$  ( $n = 1-7$ ) 团簇基态的总能量、

零点能、能隙和谐振频率列在表 2 中. 从表中可知各团簇的谐振频率均为正值, 表明各结构均为势能

面上的极小点. 表 2 中仅给出了最低谐振频率和最强谐振频率两种红外( IR )振动模式.

表 2  $Ga_nP$  和  $Ga_nP_2$  ( $n = 1-7$ ) 团簇基态的总能量、零点能、能隙和谐振频率

团簇	总能量/eV	零点能/eV	能隙/eV	谐振频率/ $cm^{-1}$	
				最强频率	最低频率
$Ga_2P$	-113960.99	0.037	3.27	364.2 ( $a'$ )	63.0 ( $a'$ )
$GaP_2$	-70903.34	0.062	3.06	199.9 ( $a_1$ )	123.1 ( $b_2$ )
$Ga_2P_2$	-123230.59	0.086	2.72	255.1 ( $b_{1u}$ )	65.1 ( $b_{3u}$ )
$Ga_3P$	-166268.46	0.077	3.08	362.7 ( $b_2$ )	97.4 ( $b_1$ )
$Ga_3P_2$	-175557.48	0.111	2.76	150.1 ( $a''$ )	53.3 ( $a'$ )
$Ga_4P$	-218595.23	0.076	2.40	330.1 ( $b_2$ )	29.3 ( $b_1$ )
$Ga_4P_2$	-227885.48	0.146	2.92	263.7 ( $b$ )	56.7 ( $a$ )
$Ga_5P$	-270922.95	0.122	2.20	320.2 ( $a'$ )	33.4 ( $a''$ )
$Ga_5P_2$	-280212.06	0.151	2.19	163.4 ( $b$ )	33.0 ( $b$ )
$Ga_6P$	-323250.18	0.131	2.30	281.8 ( $b$ )	24.2 ( $b$ )
$Ga_6P_2$	-332539.55	0.191	1.93	246.8 ( $a'$ )	173.0 ( $a'$ )
$Ga_7P$	-375577.70	0.152	2.01	301.5 ( $a_1$ )	32.2 ( $a$ )

### 3.3. 稳定性

为了进一步验证  $Ga_nP_m$  团簇基态的稳定性, 我们计算了它们的绝热电子亲合势( AEA ), 所用公式为

$$AEA = E_{Ga_nP_m} - E_{Ga_nP_m^-}$$

其中  $E_{Ga_nP_m}$  和  $E_{Ga_nP_m^-}$  分别为  $Ga_nP_m$  和  $Ga_nP_m^-$  团簇基态的总能量.  $Ga_nP$  和  $Ga_nP_2$  ( $n = 1-7$ ) 团簇基态的 AEA 与总原子数的实验<sup>[16]</sup>和理论曲线分别如图 3 和图 4 所示. 从图可知, AEA 的绝对误差最大的是  $Ga_3P_2$  团簇, 大约为 0.6eV, 而  $Ga_2P$  团簇的理论值与实验值相同, 绝对误差最小, 总体上实验和理论计算符

合较好. 从图 3 可知原子数是 4 和 5 团簇的 AEA 值最小, 最稳定, 而图 4 中, 总原子数是 3 和 6 团簇的 AEA 值最小, 最稳定. 两个图中的 AEA 值随总原子数的增大均有增加的趋势, 这说明  $Ga_nP$  和  $Ga_nP_2$  ( $n = 1-7$ ) 团簇的稳定性随总原子数的增大而减小, 这也许是至今未能在实验中观察到  $Ga_nP$  和  $Ga_nP_2$  较大团簇的原因.

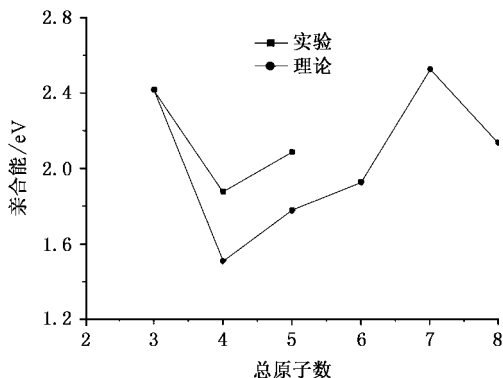


图 3  $Ga_nP$  团簇的 AEA 与总原子数的曲线

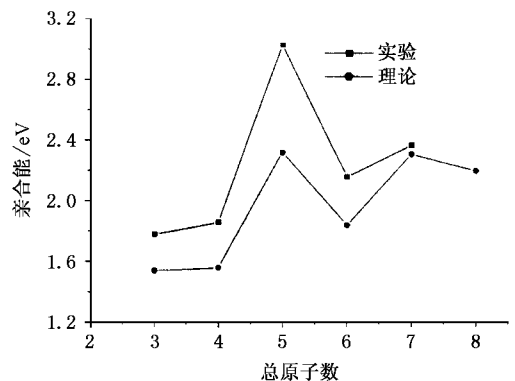


图 4  $Ga_nP_2$  团簇的 AEA 与总原子数的曲线

## 4. 结 论

本文用 DFT 对  $Ga_nP$  和  $Ga_nP_2$  ( $n = 1-7$ ) 团簇的几何构型和电子态及能量进行了研究, 并在 B3LYP/

6-31G\* 水平上计算了  $Ga_nP$  和  $Ga_nP_2$  团簇的频率. 得到了  $Ga_nP$  和  $Ga_nP_2$  的基态构型. 结果表明,  $Ga_nP$  团簇在总原子数  $\leq 5$  时, 其几何结构为平面结构, 总原子数  $> 5$  时, 其几何结构为立体结构, 而  $Ga_nP_2$  团簇在总原子数  $\leq 4$  时, 其几何结构为平面结构, 总原子数  $> 4$  时, 其几何结构为立体结构, 这个特点和  $Ga_n$  团簇相同<sup>[19]</sup>.  $Ga_nP_m$  团簇的几何构型和同一原子数目的  $Ga_s$  ( $s = n + m$ ) 团簇的几何构型相似. 在

$Ga_nP_2$  团簇中 P-P 比 P-Ga 优先成键. 我们从理论上计算出  $Ga_nP_m$  团簇的绝热电子亲和势(AEA), 与实验结果一致, 这也说明了我们所采用的理论方法的合理性. 另外, 在  $Ga_nP$  和  $Ga_nP_2$  ( $n = 1-7$ ) 团簇中,  $Ga_3P$ ,  $Ga_4P$ ,  $GaP_2$ ,  $Ga_2P_2$  和  $Ga_4P_2$  最稳定,  $Ga_nP_m$  团簇的稳定性随原子总数的增加而减小.

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.

- [ 1 ] Arnold C C and Neumark D M 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 1797
- [ 2 ] Li S, Van Zee R J and Weltner W 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 7079
- [ 3 ] Liao M Z, Dai D and Balasubramanian K 1995 *Chem. Phys. Lett.* **239** 124
- [ 4 ] Hao J A and Zheng H P 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1045 ( in Chinese ) 郝静安、郑浩平 2004 物理学报 **53** 1045 ]
- [ 5 ] Jiang Z Y, Xu X H, Wu H S, Zhang F Q and Jin Z H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1586 ( in Chinese ) 姜振益、许小红、武海顺、张富强、金志浩 2004 物理学报 **51** 1586 ]
- [ 6 ] Yuan J S, Chen G D, Qi M, Li A Z and Xu Z 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2430 ( in Chinese ) 苑进社、陈光德、齐 鸣、李爱珍、徐 卓 2001 物理学报 **50** 2430 ]
- [ 7 ] Feng P Y and Balasubramanian K 1996 *Chem. Phys. Lett.* **258** 387
- [ 8 ] Feng P Y and Balasubramanian K 1997 *Chem. Phys. Lett.* **265** 41
- [ 9 ] Feng P Y and Balasubramanian K 1997 *Chem. Phys. Lett.* **265** 547
- [ 10 ] Feng P Y and Balasubramanian K 1998 *Chem. Phys. Lett.* **288** 1
- [ 11 ] Archibong E F and St-Amant A 2000 *Chem. Phys. Lett.* **316** 151
- [ 12 ] Costales A, Kandalam A K, Franco R and Pandey R 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 1940
- [ 13 ] Jia W H and Wu H S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1056 ( in Chinese ) [ 贾文红、武海顺 2004 物理学报 **53** 1056 ]
- [ 14 ] Li S, Van Zee R J and Weltner W 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 11393
- [ 15 ] Micic O I, Sprague J R, Curtis C J, Jones K M, Machol J L, Nozik A J, Giessen H, Fluegel B, Mohs G and Peyghambarian N 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 7754
- [ 16 ] Taylor T R, Asmis K R, Xu C and Neumark D M 1998 *Chem. Phys. Lett.* **297** 133
- [ 17 ] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B *et al* GAUSSIAN 03, Revision A. 1, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003
- [ 18 ] Feng P Y and Balasubramanian K 1997 *Chem. Phys. Lett.* **264** 449
- [ 19 ] Jones R O 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 1194

# First principles study on structure and stability of small $\text{Ga}_n\text{P}_m$ clusters \*

Li En-Ling<sup>1,2)</sup> Yang Cheng-Jun<sup>3)</sup> Chen Gui-Can<sup>1)</sup> Wang Xue-Wen<sup>4)</sup> Ma De-Ming<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Institute of Microelectronics of Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

<sup>2)</sup> *Science School, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China*

<sup>3)</sup> *Department of Physics, Xianyang Normal College, Xianyang 712000, China*

<sup>4)</sup> *Electronic Department, Northwestern University, Xi'an 710068, China*

(Received 20 December 2004; revised manuscript received 24 January 2005)

## Abstract

Geometric structures, electronic states and energies of  $\text{Ga}_n\text{P}$  and  $\text{Ga}_n\text{P}_2$  ( $n = 1-7$ ) clusters have been studied using the density functional theory. Structural optimization and frequency analysis were carried out at the B3LYP/6-31G\* level. All ground states of  $\text{Ga}_n\text{P}$  and  $\text{Ga}_n\text{P}_2$  ( $n = 1-7$ ) clusters have been obtained. Our calculations reveal that there exists a transition from planar to spacial structures at  $n = 5$  with increasing cluster size. The strong P-P bond is favored over P-Ga in  $\text{Ga}_n\text{P}_2$  ( $n = 1-7$ ) clusters. Among different  $\text{Ga}_n\text{P}$  and  $\text{Ga}_n\text{P}_2$  ( $n = 1-7$ ) clusters,  $\text{Ga}_3\text{P}$ ,  $\text{Ga}_4\text{P}$ ,  $\text{GaP}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{P}_2$  and  $\text{Ga}_4\text{P}_2$  are more stable. Their stability tends to reduce with the increase of the number of total atoms.

**Keywords:**  $\text{Ga}_n\text{P}_m$  clusters, density functional theory (DFT), geometric structure, electronic state

**PACC:** 3640B, 3640C, 7115M

\* Project supported by the Returned Scholars Foundation of Ministry of Personnel of China (Grant No. 108220218), the Startup Foundation for Doctorate of North West University, China (Grant No. 0kyqdf075).