

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

$(\text{MN})_n\text{H}_m(\text{M}=\text{Ga}, \text{In}; n=1-4; m=1, 2)$ 团簇的结构与稳定性

纪永军 武海顺* 张富强 贾建峰

(山西师范大学化学与材料科学学院, 山西 临汾 041004)

摘要: 采用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法, 在 6-31G** 和 Lan12dz 水平上分别对 $(\text{MN})_n\text{H}_m(\text{M}=\text{Ga}, \text{In}; n=1-4; m=1, 2)$ 进行了优化和振动频率计算. 得到了上述团簇的最稳定构型、H 原子的结合能以及它们的能隙. 结果表明, $(\text{MN})_n\text{H}(\text{M}=\text{Ga}, \text{In}; n=1-4)$ 的基态构型均为双重态, $(\text{MN})_n\text{H}_2(\text{M}=\text{Ga}, \text{In}; n=1-4)$ 的基态构型均为单重态; 当氢的个数为 1 时, 加在 N 原子上比加在 M(M=Ga, In) 原子上稳定, 如有 N_3 单元, 那么加在 N_3 单元两侧的构型是相同的, 且它是最稳定的; 当氢的个数为 2 时, 除 $n=1$ 外, 分别加在两个 N 原子上的构型是最稳定的, 如有 N_3 单元, 那么分别加在 N_3 单元分离最远的两个 N 原子的构型是最稳定的. GaNH、 $(\text{GaN})_3\text{H}$ 和 InNH 的结合能和能隙都很大, 说明这些团簇都有很高的稳定性.

关键词: 密度泛函理论; 氮化镓氢化物; 氮化铟氢化物; 结构与稳定性

中图分类号: O641

Structure and Stability of $(\text{MN})_n\text{H}_m(\text{M}=\text{Ga}, \text{In}; n=1-4; m=1, 2)$ Clusters

JI Yong-Jun WU Hai-Shun* ZHANG Fu-Qiang JIA Jian-Feng

(School of Chemistry and Material Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004, Shanxi Province, P. R. China)

Abstract: Using density functional theory associated with B3LYP method with 6-31G** and Lan12dz basis sets, the optimization of the geometries and the calculation of frequencies for $(\text{MN})_n\text{H}_m(\text{M}=\text{Ga}, \text{In}; n=1-4; m=1, 2)$ clusters were carried out, respectively. In addition, the most stable structures, binding energy of hydrogen atom, and energy gap were obtained. The results showed that the ground state structures of $(\text{MN})_n\text{H}(\text{M}=\text{Ga}, \text{In}; n=1-4)$ and $(\text{MN})_n\text{H}_2(\text{M}=\text{Ga}, \text{In}; n=1-4)$ clusters were doublet and singlet states, respectively. When the number of hydrogen atom was one, the isomer in which hydrogen atom was added in nitrogen atom was more stable than that in M(M=Ga, In) atom. If there was a N_3 unit, the isomers in which hydrogen atom was added in nitrogen atom of either side in N_3 unit were the same and the most stable. While the number of hydrogen atom was two, except for n is equal to one, the isomer in which two hydrogen atoms were added in nitrogen atoms, respectively, was the most stable. If there was a N_3 unit, the isomer in which two hydrogen atoms were added in the two farthest nitrogen atoms in N_3 unit, respectively, was the most stable. Larger binding energies of a single hydrogen atom on small MN clusters and larger highest occupied and lowest unoccupied molecular-orbital energy gaps for GaNH, $(\text{GaN})_3\text{H}$, and InNH make these species have more stable.

Key Words: Density functional theory; Hydrogenated gallium nitride cluster; Hydrogenated indium nitride cluster; Structure and stability

氮化镓和氮化铟具有优良的物理化学性质, 如强的热传导能力, 低的热膨胀系数, 化学惰性, 较大的能隙, 是作为微电子和光电子工业很有前景的一

种材料, 它们已经引起了物理、化学和材料科学家的广泛关注^[1]. 在理论研究领域, 基于 DFT 方法前人对 III-V 族化合物已经做了大量研究. 早先的工作主要

Received: May 22, 2007; Revised: November 17, 2007; Published on Web: January 2, 2008.

*Corresponding author. Email: wuhs@mail.sxnu.edu.cn; Tel/Fax: +86357-2051375.

国家自然科学基金(20471034, 20673070)资助项目

集中于非等比小尺寸团簇 Al_mN_n ^[2-6], Ga_mN_n 和 In_mN_n ^[5,7,8]的研究, 近来 Kandalam 等人^[9-16]又对等比 $(\text{MN})_n$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}; n=1-6$)的中性及阴离子团簇进行了讨论. 由于在氮化镓和氮化铟小团簇最稳定结构中存在 N_2 或 N_3 结构单元, 研究者认为 $\text{N}-\text{N}$ 键在氮化镓和氮化铟的结构形成中起着决定性的作用. III-V 族化合物半导体上吸附氢在过去的几十年里已引起了人们的关注. 早期 Fu 等^[17]用 B3LYP 方法, Schailey 等^[18]用 HF 和 MP2 方法就曾分别对富磷化铟磷化物和富镓砷化铟上吸附氢进行过研究; 武海顺等^[19]用 B3LYP 方法对 $(\text{HAlNH})_n$ ($n=1-15$)团簇的结构和稳定性进行了理论研究; 最近, 郭铃等^[20]又用 B3LYP 方法对 $(\text{AlN})_n\text{H}_m$ ($n=1-8, 12; m=1, 2$)的结构和性质进行了讨论. 尽管 III-V 族团簇氢吸附研究在实验上已有较长历史, 但对其相关反应的理解较为肤浅, 其原因主要是对团簇的理论研究的不足. 考虑到目前还没有氢与氮化镓、氮化铟团簇的理论研究, 本文采用密度泛函方法对 $(\text{MN})_n\text{H}_m$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}; n=1-4; m=1, 2$)团簇的结构及性质进行了系统分析, 所得结论对 III-V 族大团簇氢化反应的机理研究有重要的指导意义, 也为设计新型的氢吸附纳米材料提供了理论基础.

1 计算方法

使用 B3LYP 方法, 在 6-31G** 和 Lanl2dz 水平上分别对 $(\text{GaN})_n\text{H}_m$ ($n=1-4; m=1, 2$)和 $(\text{InN})_n\text{H}_m$ ($n=1-4; m=1, 2$)的各种可能构型进行了几何优化. 每一种团簇选取 5 种最低能量结构进行了频率计算, 得到了其基态构型, 频率分析表明这些基态构型均为势能面上的稳定点. 计算中, $(\text{MN})_n\text{H}$ 和 $(\text{MN})_n\text{H}_2$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}$)的自旋多重度分别选取为(2, 4)和(1, 3). 全部工作均使用 Gaussian 03 程序^[21], 在山西师范大学材料化学研究所的联想深腾 1800 服务器上完成.

2 结果与讨论

2.1 MN 和 MNH_m ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}; m=1, 2$)的几何构型

$(\text{MN})_n\text{H}_m$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}; n=1-4, m=1, 2$)团簇的基态几何构型见图 1 和图 2. GaNH 的最稳定构型为 H 与 N 相连的非线形结构(C_s), 电子态是 $^2A'$. 与三重态的母体 GaN 相比, Ga—N 键缩短 0.0038 nm, 键级也略有降低 (1.49 vs 1.47); 而 N—H 键则保持经典的单键形式, 长度为 0.1026 nm, 键级为 0.87. 对应的线形 GaNH 不是稳定结构, 有一个虚频; 不同的是, 线形

的 $\text{HGaN}(C_{\infty v})$ 构型是势能面上的稳定点, 能量高出基态 $190.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 与 GaNH 不同, InNH 的最稳定构型是 H 与 N 相连的线形结构 ($C_{\infty v}$). 其中, In—N 键比母体中缩短 0.0207 nm, 键级为 0.84, 比母体 (0.79)也略有升高, 而 N—H 键也保持经典的单键形式, 长度为 0.1028 nm, 键级为 0.86; 亚稳态构型为 H 与 In 相连的 HInN 线形结构 ($C_{\infty v}$), 能量比最稳定构型高出 $254.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; GaNH_2 的基态结构为包含 NH_2 基团的平面构型 (C_{2v}), 电子态是 1A_1 . 与 GaNH 相比, Ga—N 键反而伸长 (0.1891 nm), 键级降为 1.09, 这是由于 N 原子所带负电荷减少导致 Ga 与 N 原子间的相互作用力减弱所引起的. 亚稳态构型 HGaNH 为含两个端基 H 的 Z 字形平面结构 (C_s), 电子态是 $^1A'$, 能量比基态构型高出 $204.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. InNH_2 的基态结构、亚稳态构型与 GaNH_2 类似, 其亚稳态能量比基态构型高出 $264.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.2 $(\text{MN})_2$ 和 $(\text{MN})_2\text{H}_m$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}; m=1, 2$) 的几何构型

$(\text{GaN})_2$ 的基态构型为 N—N 键相连的菱形结构 (D_{2h})^[15], 电子态是 1A_g . 与 N_2 相比, N—N 键长有所增长 (0.1100 vs 0.1253 nm), 键级大幅下降 (2.75 vs. 1.58); 亚稳态结构是出现 N—N 键的线形结构 ($D_{\infty h}$), 能量高出 $4.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 电子态是 $^3\Sigma_g$. 能级次序与文献 [15] 报道的能级次序相反, 是由理论方法和基组的不

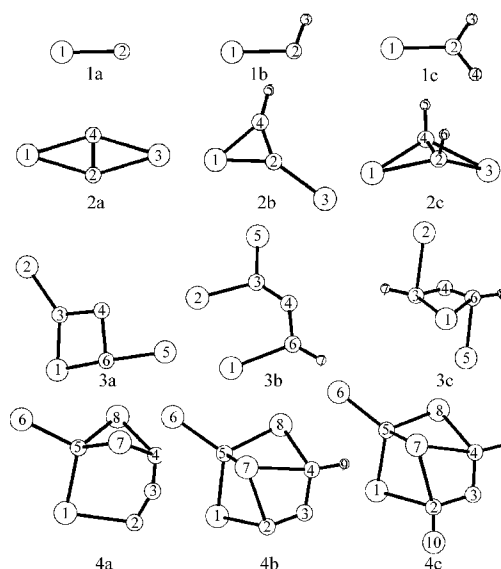


图 1 $(\text{GaN})_n$ 和 $(\text{GaN})_n\text{H}_m$ ($n=1-4; m=1, 2$) 团簇的基态几何构型

Fig.1 Geometries of the ground state structures of $(\text{GaN})_n$ and $(\text{GaN})_n\text{H}_m$ ($n=1-4; m=1, 2$) clusters

The biggest, middle, and the smallest circles are used for Ga, N, and H, respectively.

同引起; $(\text{InN})_2$ 的最稳态和亚稳态结构与文献[15]报道的能级次序相同.

$(\text{GaN})_2\text{H}$, $(\text{InN})_2\text{H}$ 的最稳定构型均为 H 原子加在 N 原子上的平面 C_s 构型, 电子态为 $^2A'$. 其中, $M(3)-N(2)$ ($M=\text{Ga, In}$) 为悬键, 键长要比对应的 $M(1)-N(2)$ ($M=\text{Ga, In}$) 分别低 0.0287、0.0355 nm, 属于典型的单键, 键级分别为 1.00、0.80; 与母体相比, N—N 键长分别伸长 0.0066、0.0061 nm, 键级分别为 1.27、1.16, $M(3)-N(4)$ ($M=\text{Ga, In}$) 距离分别达到 0.3216、0.3369 nm, 增长幅度较大, 已经断裂; $(\text{GaN})_2\text{H}$ 的次稳定结构为 H 原子加在 Ga 原子上的平面 C_s 构型, 能量比基态构型高出 $124.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 电子态为 $^2A'$. $(\text{InN})_2\text{H}$ 的亚稳态结构与 $(\text{GaN})_2\text{H}$ 的相似, 能量比基态构型高出 $78.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

与 $(\text{AlN})_2\text{H}_2$ 的基态构型^[20]类似, $(\text{GaN})_2\text{H}_2$ 和 $(\text{InN})_2\text{H}_2$ 最稳定的几何构型均为含两个 NH 基团的蝶形结构 (C_{2v}), 电子态为 1A . N—N 键长为 0.1540 nm, 键级为 0.82, 显示单键的性质. N—H 键级为 0.87, 键长为 0.1015 nm, 与 NH_3 中键的键级、键长 (0.92、0.1018 nm) 相似; $(\text{GaN})_2\text{H}_2$ 的次稳定结构为包含一个 NH_2 基团的结构 (C_s), 能量比基态高出 $10.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 电子态为 $^1A'$, $(\text{InN})_2\text{H}_2$ 的亚稳态构型与 $(\text{GaN})_2\text{H}_2$ 类似, 能量比基态构型高出 $8.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.3 $(\text{MN})_3$ 和 $(\text{MN})_3\text{H}_m$ ($M=\text{Ga, In}; m=1, 2$) 的

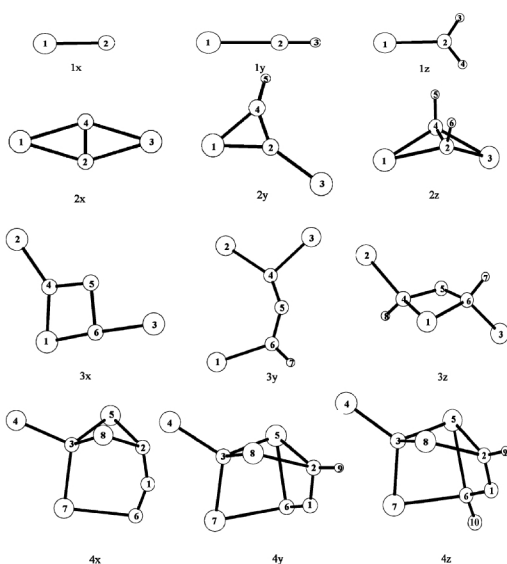


图 2 $(\text{InN})_n$ 和 $(\text{InN})_n\text{H}_m$ ($n=1-4; m=1, 2$) 团簇的基态几何构型

Fig.2 Geometries of the ground state structures of $(\text{InN})_n$ and $(\text{InN})_n\text{H}_m$ ($n=1-4; m=1, 2$) clusters

The biggest, middle, and the smallest circles are used for In, N, and H, respectively.

几何构型

$(\text{GaN})_3$, $(\text{InN})_3$ 的基态结构均为扭曲的包含 N_3 单元的平面 C_s 构型, 电子态是 $^1A'$, 亚稳态构型也为包含 N_3 单元的平面构型 (C_{2v}), 这与文献报道^[15]是一致的.

$(\text{GaN})_3\text{H}$ 的基态构型为 H 原子加在 N_3 单元两侧 N 原子上的 C_s 构型, 电子态为 $^2A'$; N(3)—N(4) 与 N(4)—N(6) 键级分别为 1.20、1.29, 与 N_2 中 N—N 键级 (2.75) 相比下降较大, Ga(5)—N(6) 和 Ga(1)—N(3) 距离分别达到 0.3503 和 0.3150 nm, 已经断裂; $(\text{InN})_3\text{H}$ 基态构型与 $(\text{GaN})_3\text{H}$ 相似, 基态构型中 In(3)—N(6) 键长增长的幅度较大, 达到 0.1475 nm, 也已经断裂; $(\text{GaN})_3\text{H}_2$ 最稳定的几何构型为两个 H 原子分别加在 N_3 单元两侧 N 原子上, 并且加在平面两侧的构型 (C_1), 电子态为 1A , 与母体相比, 两个 N—N 键长趋于相等, 键级为 0.83; 次稳定结构为两个 H 原子加在 N_3 单元两侧 N 原子上并且加在平面一侧的构型 (C_1), 电子态为 1A , $(\text{InN})_3\text{H}_2$ 的基态构型、亚稳态构型与 $(\text{GaN})_3\text{H}_2$ 都相似, 在母体 $(\text{GaN})_3$ 中, Ga(1)—N(3) 与 Ga(1)—N(6), Ga(2)—N(3) 与 Ga(5)—N(6) 键长相差较大而在 $(\text{GaN})_3\text{H}_2$ 中趋于相等; 在母体 $(\text{InN})_3$ 中, In(1)—N(6) 与 In(1)—N(4), In(2)—N(4) 与 In(3)—N(6) 键长相差较大而在 $(\text{InN})_3\text{H}_2$ 中趋于相等, 说明两个 H 原子吸附后对母体骨架影响很大, 构型趋于对称.

2.4 $(\text{MN})_4$ 和 $(\text{MN})_4\text{H}_m$ ($M=\text{Ga, In}; m=1, 2$) 的几何构型

$(\text{GaN})_4$ 的基态结构为包含 N_3 单元的三维结构 (C_s), 电子态为 $^1A'$, 这与文献[16]报道一致; $(\text{InN})_4$ 的基态结构与 $(\text{GaN})_4$ 的相似, 这与文献报道的不同. Costales 等^[16]给出一个包含 2 个 N_2 单元的构型, 具有 D_{2h} 对称性, 但我们经过计算发现存在一个虚频, 属不稳定结构. $(\text{GaN})_4\text{H}$ 的基态构型为 H 原子加在 N_3 单元两侧 N 原子上的构型 (C_1), 电子态为 2A ; N(2)—N(3) 与 N(3)—N(4) 键级分别为 1.57、1.09, 与 N_2 中 N—N 键级 (2.75) 相比下降也较大; $(\text{InN})_4\text{H}$ 的基态构型与 $(\text{GaN})_4\text{H}$ 相似; $(\text{GaN})_4\text{H}_2$ 最稳定构型为两个 H 原子分别加在 N_3 单元两侧 N 原子上的 C_s 构型, 电子态为 $^1A'$, 与母体相比, 两个 N—N 键长趋于等同, 键级为 1.27. 与母体 $(\text{GaN})_4$ 的对称面 [N(4), N(5), Ga(6)] 相比, 这个结构形成了一个新的通过原子 N(3)、N(5) 和 Ga(7) 的对称面, 从而使 N(3)—N(2) 与 N(3)—N(4)、Ga(8)—N(4) 与 Ga(1)—N(2) 键趋于等同. $(\text{InN})_4\text{H}_2$ 最稳定构型与 $(\text{GaN})_4\text{H}_2$ 的相似.

另外,由文献[9-16]得知,在 $(MN)_n(M=Ga, In; n=1-4)$ 小团簇中,存在N—N或N—N—N基团的构型是稳定的,而出现金属单键(Ga—Ga或In—In)的构型则是不稳定的.为了搞清上述结果以及H在 $(MN)_n(M=Ga, In; n=1-4)$ 小团簇上的成键性质,有必要讨论一下 $(MN)_n(M=Ga, In; n=1-4)$ 小团簇和加了H原子后 $(MN)_nH_m(M=Ga, In; n=1-4, m=1,2)$ 构型中的键长的变化.

从附表1-4(附表可从www.whxb.pku.edu.cn免费下载)可以看出,随着 n 的不断增大,Ga—N键长或In—N键长在 $(MN)_n$ 团簇中是呈增长的趋势的,而在 $(MN)_nH(M=Ga, In)$ 和 $(MN)_nH_2(M=Ga, In)$ 的基态构型中,随着 n 的不断增大,N—H键长变化不大, $(GaN)_nH_m$ 的在0.1015和0.1029 nm范围内, $(InN)_nH_m$ 在0.1022 nm和0.1033 nm范围内,说明H原子在不同团簇上表现出相似的特征,在 $(MN)_nH_2(M=Ga, In)$ 中从 $n=1-4$ 的每一个团簇中,两个N—H键的键长几乎相等,偏转方向非常对称,说明H原子分别加在两个N原子上趋向于对称的结构.由文献[14-16]可知,在 $(MN)_n(M=Ga, In; n=1-4)$ 小团簇中,由拓扑电荷分析可知, N_2 单元和 N_3 单元都带负电荷,显负电性,而H通常是显正电性的,所以根据异种电荷相互吸引的原理,H原子加在 N_2 单元和 N_3 单元的构型比较稳定,加在 N_3 单元相邻的两个原子上的构型可能因为空间排斥作用比较大,所以没有加在 N_3 单元两侧的稳定.

2.5 $(MN)_nH_m(M=Ga, In; n=1-4; m=1, 2)$ 基态构型的分子振动光谱

用B3LYP/6-31g**和B3LYP/Lan12dz方法,分别对 $(GaN)_nH_m(n=1-4; m=1, 2)$ 和 $(InN)_nH_m(n=1-4; m=1, 2)$ 中每一种团簇5种较低能量结构进行了频率计算,得到了最低能量结构的振动频率 ν 和IR强度 I .限于篇幅,我们将每种分子最小的振动频率,即第一振动频率 ν 和IR强度 I 最大值对应的振动频率列于表1中,括号中是振动频率的振动模式. ν 值最小的振动频率可以反映所得结构是否存在虚频,振动强度 I 最大值对应的振动频率可以反映最强吸收峰的位置和振动方式.从表1可以看出,所有值均为正值,保证其能量的二阶导数矩阵的本征值为正值,相应的结构可能为基态平衡结构. $(MN)_nH(M=Ga, In; n=1-4)$ 的基态构型均为双重态, $(MN)_nH_2(M=Ga, In; n=1-4)$ 的基态构型均为单重态.所列的红外强度最大的振动频率均对应N—H的弯曲振动,其中,

表1 $(MN)_nH_m(M=Ga, In; n=1-4; m=1, 2)$ 的最稳定构型谐振频率(ν/cm^{-1})和红外光谱强度($I/(km \cdot mol^{-1})$)

Table 1 Vibrational frequencies (ν/cm^{-1}) and IR spectrum intensity ($I/(km \cdot mol^{-1})$) of the most stable isomers of $(MN)_nH_m(M=Ga, In; n=1-4; m=1, 2)$ clusters

$(GaN)_nH_m (n=1-4; m=1, 2)$			$(InN)_nH_m (n=1-4; m=1, 2)$		
structure	ν	I	structure	ν	I
1b	368.9(A')	202.72	1y	196.4(PI)	38.71
	368.9(A')	202.72		313.8(PI)	256.46
1c	353.7(B ₁)	246.18	1z	529.5(B ₂)	4.84
	353.7(B ₁)	246.18		593.8(B ₁)	343.70
2b	58.1(A')	1.01	2y	56.7(A')	0.42
	403.4(A')	148.05		385.1(A')	182.70
2c	101.3(A ₁)	0.51	2z	92.4(A ₁)	0.43
	484.9(B ₁)	228.84		427.3(B ₁)	182.88
3b	66.4(A'')	0.00	3y	27.2(A'')	0.16
	536.6(A')	216.87		982.0(A')	200.71
3c	87.0(A)	4.67	3z	46.4(A)	0.76
	822.3(A)	208.00		335.5(A)	181.08
4b	49.3(A)	0.24	4y	44.1(A)	0.39
	664.1(A)	209.39		1281.7(A)	175.69
4c	46.3(A')	0.30	4z	44.4(A')	0.34
	1239.4(A'')	250.79		1174.7(A'')	257.36

$(GaN)_nH_m(n=1-4; m=1, 2)$ 中N—H的弯曲振动频率的范围在353.7-1239.4 cm^{-1} 之间, $(InN)_nH_m(n=1-4; m=1, 2)$ 中N—H的弯曲振动频率的范围在313.8-1281.7 cm^{-1} 之间.

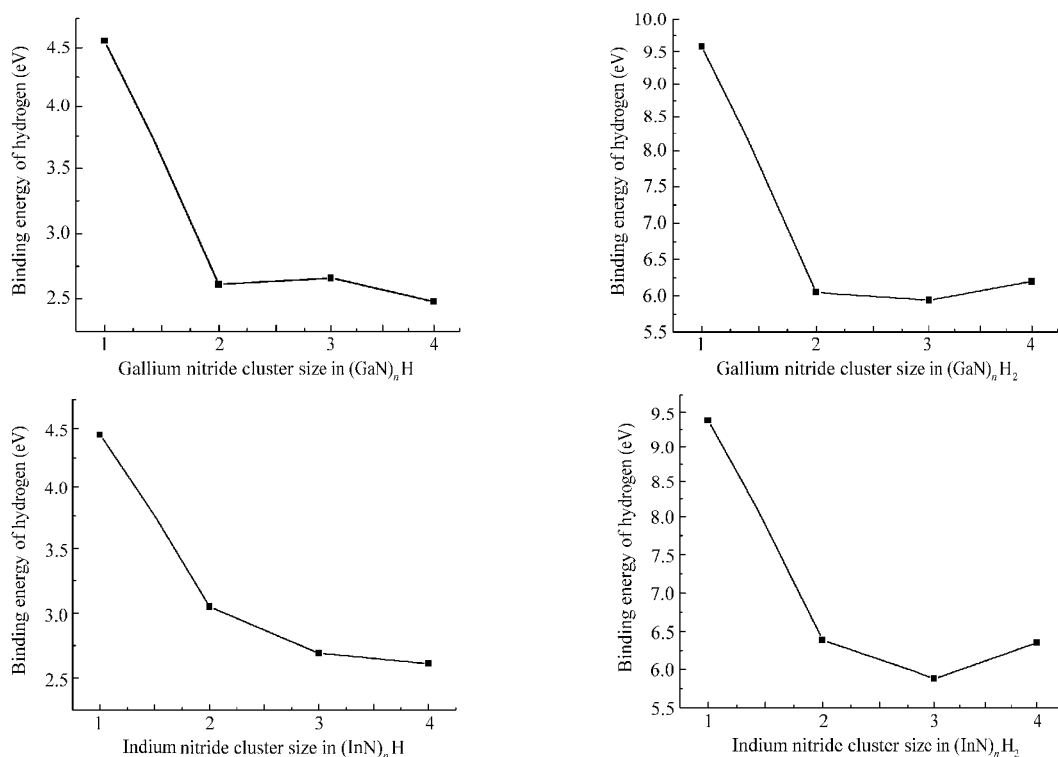
2.6 $(MN)_nH_m(M=Ga, In; n=1-4; m=1, 2)$ 基态构型的结合能和能隙

表2给出了 $(MN)_nH_m(M=Ga, In; n=1-4; m=1, 2)$ 基态构型的H原子的结合能(E_B)以及HOMO与LUMO能隙(ΔE),图3给出了一个和两个H原子吸附在 $(MN)_n$ 小团簇上的结合能与 n 的曲线图.可以看出,对于 $(GaN)_nH_m$ 和 $(InN)_nH_m$ 小团簇,结合能和能隙相差不大,变化趋势也基本相同.

表2 $(MN)_nH_m(M=Ga, In; n=1-4; m=1, 2)$ 最稳定构型的结合能和能隙

Table 2 Binding energy (E_B) and energy gap (ΔE) of the most stable isomers of $(MN)_nH_m(M=Ga, In; n=1-4; m=1, 2)$ clusters

$(GaN)_nH_m (n=1-4; m=1, 2)$			$(InN)_nH_m (n=1-4; m=1, 2)$			
structure	$\Delta E/eV$		E_B/eV	$\Delta E/eV$		E_B/eV
	α	β		α	β	
1b	5.27	2.52	4.56	5.24	2.57	4.45
1c	4.93		9.58	4.54		9.38
2b	3.60	3.87	2.61	3.35	3.49	3.05
2c	4.53		6.05	4.07		6.39
3b	1.40	3.24	2.66	2.11	3.36	2.69
3c	4.29		5.94	3.25		5.88
4b	3.28	2.33	2.48	3.18	2.06	2.61
4c	3.20		6.20	2.94		6.35

图3 H原子(左)和2H原子(右)在 $(MN)_n$ 团簇上的结合能Fig.3 Binding energies of H (left) and 2H (right) atoms on $(MN)_n$ clusters

其中, 对于 $(MN)_nH$ 和 $(MN)_nH_2$, 其结合能为

$$E_B = E_{(MN)_n} + E_H - E_{(MN)_nH} \quad (1)$$

$$E_B = E_{(MN)_n} + 2E_H - E_{(MN)_nH_2} \quad (2)$$

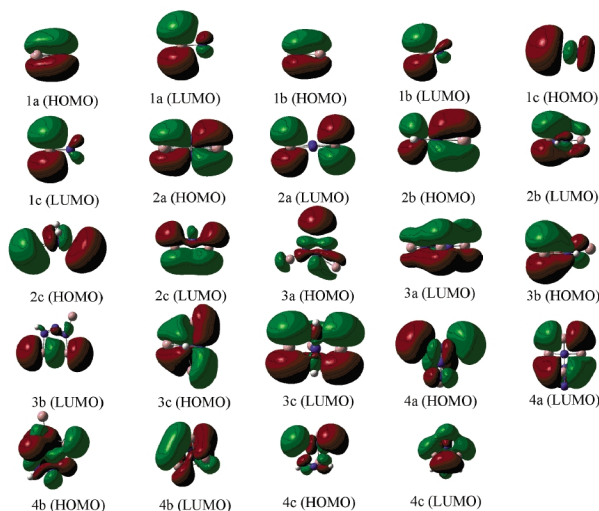
一个H原子吸附在 $(MN)_n$ 上的结合能和能隙都很大, 说明H原子和MN小团簇有很强的相互作用力, 在 $GaNH$ 、 $(GaN)_3H$ 和 $InNH$ 处相对较大, 使得它们表现较大的稳定性. 总的来说, 随着 n 的不断增大, 一个H原子吸附在MN小团簇上的结合能呈下降趋势.

两个H原子吸附在 $(MN)_n$ 上, 在 $n=1, 4$ 处显示出较大的结合能. 能隙也都是非常大的, 再次证明这些结构有很大的稳定性. 对于 $(MN)_nH$ 和 $(MN)_nH_2$, α 能隙在 $n=1-3$ 是呈下降趋势的, 在 $n=4$ 时 $(MN)_4H$ ($M=Ga, In$)处增大, β 能隙除 $n=1$ 外, 同样也是逐渐减少的.

2.7 分子轨道与成键

分子的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的成键方式与形状直接反映了化学键结构的特点, 通过对它们的分析, 可以得到分子几何构型稳定性的信息. 对 $(MN)_nH_m$ ($M=Ga, In; n=1-4; m=1, 2$)基态结构的HOMO和LUMO研究表明, 各结构中的HOMO对各自分子中的M ($M=Ga, In$)原子的

p 轨道与N原子的 p 轨道成键有贡献, LUMO对各自分子中的M ($M=Ga, In$)原子的 p 轨道与N原子的 p 轨道反键有贡献. 图4分别给出了 $(GaN)_nH_m$ ($n=1-4; m=1, 2$)的HOMO和LUMO. $(InN)_nH_m$ ($n=1-4; m=1, 2$)的轨道图与此类似. 由图可以看出, 所有结构的HOMO对各自分子中的M—N ($M=Ga, In$)成键均有贡献, 包含N—H键的LUMO除对各自分子中的M—N ($M=Ga, In$)反键有贡献外, 对N—H成键也有

图4 $(GaN)_nH_m$ 团簇的 HOMO 和 LUMO
Fig.4 HOMO and LUMO of $(GaN)_nH_m$ clusters

贡献.

3 结 论

在密度泛函理论(DFT)下,用 B3LYP/6-31G**方法对 $(\text{GaN})_n\text{H}_m$ ($n=1-4$; $m=1, 2$),用 B3LYP/Lanl2dz方法对 $(\text{InN})_n\text{H}_m$ ($n=1-4$; $m=1, 2$)小团簇进行计算,得出以下结论:

(1) $(\text{MN})_n\text{H}$ ($M=\text{Ga, In}$; $n=1-4$)的基态构型均为双重态, $(\text{MN})_n\text{H}_2$ ($M=\text{Ga, In}$; $n=1-4$)的基态构型均为单重态.

(2) 当氢的个数为 1 时,加在 N 原子上比加在 M($M=\text{Ga, In}$) 原子上稳定,如有 N_3 单元,那么加在 N_3 单元两侧的构型是相同的,且它是最稳定的;当氢的个数为 2 时,除 $n=1$ 外,分别加在两个 N 原子上的构型是最稳定的,如有 N_3 单元,那么分别加在 N_3 单元分离最远的两个 N 原子的构型是最稳定的.

(3) GaNH 、 $(\text{GaN})_3\text{H}$ 和 InNH 的结合能和能隙都很大,说明这些团簇有很大的稳定性,对于 $m=1$,结合能总的趋势是下降的.

References

- Nakamura, S. In: Proceedings of international symposium on blue laser and light emitting diodes. Yoshidawa, A.; Kishino, K.; Kobayashi, M.; Yasuda, T. eds. Japan: Chiba University Press, 1996: 119
- BelBruno, J. J. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, **313**: 795
- Liu, Z.; Boo, B. H. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**: 1250
- Wu, H. S.; Zhang, C. J.; Xu, X. H.; Zheng, L. S.; Zhang, Q. E. *Science in China B*, **2000**, **43**: 634 [武海顺, 张聪杰, 许小红, 郑兰荪, 张乾二. 中国科学 B, **2000**, **43**: 634]
- Andrews, L.; Zhou, M.; Chertihin, G. V.; Bare, W. D.; Hannachi, Y. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**: 1656
- Chang, C.; Patzer, A. B. C.; Sedlmayr, E.; Steinke, T.; Sulzle, D. *Chem. Phys.*, **2001**, **271**: 283
- Zhou, M.; Andrews, L. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**: 1648
- BelBruno, J. J. *Heteroat. Chem.*, **2000**, **11**: 281
- Kandalam, A. K.; Pandey, R.; Blanco, M. A.; Costales, A.; Recio, J. M.; Newsam, J. M. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 4361
- Costales, A.; Kandalam, A. K.; Pendas, A. M.; Blanco, M. A.; Recio, J. M.; Pandey, R. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 4368
- Kandalam, A. K.; Blanco, M. A.; Pandey, R. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 6080
- Costales, A.; Kandalam, A. K.; Franco, R.; Pandey, R. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**: 1940
- Kandalam, A. K.; Blanco, M. A.; Pandey, R. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**: 1945
- Costales, A.; Blanco, M. A.; Pendas, A. M.; Kandalam, A. K.; Pandey, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**: 4116
- Costales, A.; Pandey, R. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**: 191
- Costales, A.; Kandalam, A. K.; Pandey, R. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 4508
- Fu, Q.; Negro, E.; Chen, G.; Law, D. C.; Li, C. H.; Hicks, R. F.; Raghavachari, K. *Phys. Rev. B*, **2002**, **65**: 075318
- Schailey, R.; Ray, A. K. *Computational Materials Science*, **2001**, **22**: 169
- Wu, H. S.; Xu, X. H.; Zhang, C. J.; Zhang, F. Q.; Zhang, Q. E. *Chin. Sci. Bull.*, **2001**, **46**(9): 713 [武海顺, 许小红, 张聪杰, 张富强, 张乾二. 科学通报, **2001**, **46**(9): 713]
- Guo, L.; Wu, H. S.; Jin, Z. H. *Applied Surface Science*, **2005**, **242**: 88
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. Gaussian 03. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 2003