

(Li₃N)_n (n = 1—5) 团簇结构与性质的密度泛函研究*

陈玉红^{1,2)†} 康 龙¹⁾ 张材荣²⁾ 罗永春¹⁾ 蒲忠胜²⁾

1) 兰州理工大学, 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050)

2) 兰州理工大学物理系, 兰州 730050)

(2007 年 9 月 12 日收到, 2007 年 10 月 17 日收到修改稿)

用密度泛函理论(DFT)的杂化密度泛函 B3LYP 方法在 6-31G* 基组水平上对 (Li₃N)_n (n = 1—5) 团簇各种可能的构型进行几何结构优化, 预测了各团簇的最稳定结构. 并对最稳定结构的振动特性、成键特性、电荷特性等进行了理论研究. 结果表明 (Li₃N)_n (n = 1—5) 团簇中 N 原子的配位数以 4, 5 较多见, Li—Li 键长为 0.210—0.259 nm, Li 原子在桥位时 Li—N 键长为 0.185—0.204 nm, Li 原子在端位时 Li—N 键长为 0.172—0.178 nm, 团簇中 N 原子的平均自然电荷为 -2.01e, Li 原子的平均自然电荷为 +0.67e. Li₃N (Li₃N)_n 团簇有相对较高的动力学稳定性.

关键词: (Li₃N)_n (n = 1—5) 团簇, 密度泛函理论, 结构与性质, 储氢材料

PACC: 3640B, 7115M, 8640K

1. 引 言

能源与人类社会休戚相关. 目前的化石能源主要是通过燃烧来利用, 使得有限且不可再生的化石能源快速消耗, 同时将大量 CO₂ 和其他有害气体排入大气, 由此引发大气污染、生态环境破坏和全球性温室效应, 严重威胁着人类的生存和健康. 氢的发热值高、没有污染、且资源丰富, 利用氢能取代以石化燃料为基础的能源已成为全球的共识. 氢能的发展中最关键的技术难题之一就是氢的储存, 目前国内已开发和应用的合金储氢材料虽然综合性能较好, 但存在的突出问题是吸氢量小, 合金电极的电化学比容量低, 不能很好地满足工业化要求. 2002 年 Chen 等^[1]报道了 M-N-H (M 是指 I-IV 族和一些过渡族金属) 系可作为新的储氢体系之后, 金属络合物因其组成元素原子量低, 储氢质量百分比相对较高, 近年来受到科学界的极大关注. Li₃N 的理论最大吸氢量可达 10.4%, 其吸放氢反应式分两步进行:



为了改善 Li₃N 的吸放氢性能, 人们用 Ca, Mg 等部分替代 Li^[2-5], 以及通过添加 Ni, Fe, Co, TiCl₃ 等催化

剂^[6-8]的方法, 进行了大量的实验研究. 为了理解该储氢体系的储氢机理, 为替代和添加催化剂研究提供理论依据, 人们对 LiH, Li₃N, LiNH₂ 和 Li₂NH 的电子结构计算也进行了许多研究, Bonacic-Koutecky 等^[9]用从头算 CI 方法计算了 Li_nH (n = 1—7) 和 Li_nH₂ (n = 2—6) 及其阳离子团簇的电子结构和几何结构, 得到了其稳定结构和电离势, 预言了它们的性能. Bertolus 等^[10]用 DFT 和势模型两种方法研究了 Li_nH_n 和 Li_{n+1}H_n⁺ (n = 1—7) 以及 Li₁₄H₁₃⁺ 团簇, 认为团簇中 Li—H 键是完全的离子键, 而且团簇的稳定性与离子键的数目无关. Hinchliffe^[11]对 LiNH₃⁺, LiNH₂ 和 Li₂NH 成键特性进行了研究. Yoshino 等^[12]用平面波赝势方法对 MXH_n (NaAlH₄, LiAlH₄, LiBH₄ 和 LiNH₂) 的最稳定晶体结构进行模拟, 用离散变分 (DV)-X_α 分子轨道计算方法对其组成离子的局部化学键进行研究, 认为 X 和 H 通过共价键形成 XH_n 离子, 而 M 和 XH_n 之间却是通过离子键结合的, 电荷是从 M 向 XH_n 转移. Armstrong 等^[13]用从头算方法在 6-31G 和 6-31G** 基组水平上对 LiNH₂, Li₃N, (LiNH₂)₂ 和 (Li₂NH)₂ 进行研究, 给出了不同位置的 Li—N 键、N—H 键键长. Novak 等^[14]用局域自旋密

* 国家自然科学基金 (批准号: 10547007, 10647006), 甘肃省自然科学基金 (批准号: 3ZS062-B25-022), 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室开放基金 (批准号: SKL05008) 和兰州理工大学优秀青年培养计划 (批准号: Q200317) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: chenyh@lut.cn

度近似 LSDA 方法对 3d 电子金属替代 Li_3N 的 Li_2 [$(\text{Li}_{1-x}\text{M}_x)\text{N}$] ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) 的电子结构进行了研究, 认为 M 阳离子均为 +1 价. Gupta 等^[15] 用从头算方法研究了 Cu, Ni 替代 Li 对电子结构和第二步反应焓的影响, 指出 Ni 替代更有效. Schon 等^[16] 对 $\text{Li}_x\text{Na}_{6-x}\text{N}_2$ ($x=0, 1, \dots, 6$) 进行了能量优化, 并用量子力学方法对最稳定结构进行了分析, 认为 $x=2$ 的结构最稳定. Samthein 等^[17] 用从头算分子动力学方法研究了 Li_3N 固体中的缺陷和扩散行为. 团簇结构与性质的研究对于理解物质从微观到宏观的过渡具有重要作用^[18-20], Li_3N 作为新型高容量储氢材料, 研究 Li_3N 团簇对于理解该材料的储氢机理非常重要. 但系统的 Li_3N 团簇研究未见报道, 为此本文用密度泛函理论的 B3LYP/6-31G* 方法对 $(\text{Li}_3\text{N})_n$ ($n=1-5$) 团簇的结构与性质进行了探讨.

2. 研究方法

Li_3N 的空间群是 $P6/mmm$, 六方结构, N 原子占

据结构单元中心, 一个 N 原子周围有 8 个 Li 原子^[21, 22]. 根据 Li_3N 块体的结构特性, 设计出可能的团簇模型做为初始结构. 综合考虑计算量和精度, 采用了密度泛函理论中的杂化密度泛函 B3LYP 方法, 在 6-31G* 基组水平上, 用 Gaussian 03 程序对 $(\text{Li}_3\text{N})_n$ ($n=1-5$) 团簇的结构进行了优化, 对最稳定结构的振动特性、成键特性和电荷特性等进行了计算. 本文在进行团簇几何结构优化和电子结构计算时未加对称性限制, 故计算结果对称性均为 C_1 , 文中列出的是坐标精度为 0.01 nm 时的对称性.

3. 结果与讨论

优化后 $(\text{Li}_3\text{N})_n$ ($n=1-5$) 团簇的各种可能结构如图 1、图 2 所示, 图中同时还给出了团簇的总能量. $(\text{Li}_3\text{N})_n$ ($n=1-5$) 团簇最稳定结构的几何参数列于表 1.

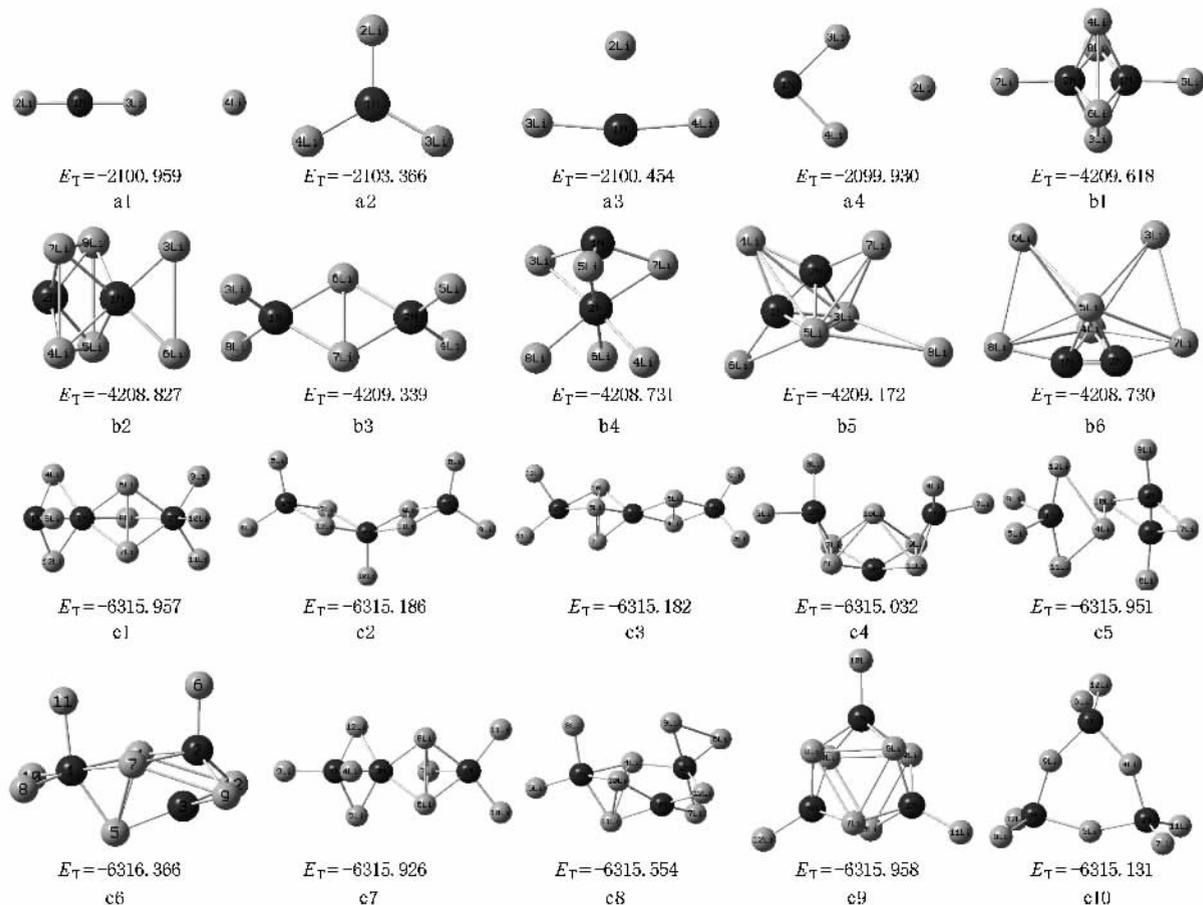


图 1 $(\text{Li}_3\text{N})_n$ ($n=1-3$) 团簇的几何结构和总能量 (eV)

表 1 (Li_3N)_n ($n=1-5$) 团簇最稳定构型的几何参数

团簇	构型	对称性	键长/nm		键角($^\circ$)		
			本文结果	文献 [3]	本文结果		
Li_3N	a2	D_{3h}	$R(1,2)$	0.175		$A(2,1,3)$	120.0
$(\text{Li}_3\text{N})_2$	b1	D_{4h}	$R(1,3)$	0.194	0.192 0.194	$A(3,1,4)$	135.0
			$R(1,5)$	0.172	0.175 0.177	$A(6,3,8)$	90.1
			$R(3,6)$	0.253			
$(\text{Li}_3\text{N})_3$	c6	C_s	$R(1,4)$	0.203		$A(4,1,8)$	162.4
			$R(1,10)$	0.183		$A(4,2,9)$	132.9
			$R(2,4)$	0.196		$A(5,3,9)$	134.5
			$R(2,6)$	0.174		$A(1,4,2)$	113.4
			$R(2,9)$	0.189		$A(5,4,12)$	90.2
			$R(3,5)$	0.192			
			$R(3,9)$	0.185			
			$R(4,5)$	0.231			
			$R(4,7)$	0.219			
			$R(4,12)$	0.259			
$(\text{Li}_3\text{N})_4$	d7	C_s	$R(1,5)$	0.190		$A(5,1,7)$	129.7
			$R(1,7)$	0.192		$A(5,2,8)$	135.0
			$R(1,13)$	0.176		$A(1,5,2)$	104.6
			$R(2,5)$	0.197		$A(1,7,4)$	123.5
			$R(2,9)$	0.194		$A(2,8,3)$	106.3
			$R(5,10)$	0.243			
			$R(5,15)$	0.216			
$(\text{Li}_3\text{N})_5$	e6	C_3	$R(1,7)$	0.176		$A(9,2,17)$	122.3
			$R(1,8)$	0.187		$A(10,2,20)$	159.2
			$R(2,6)$	0.204		$A(2,6,3)$	114.7
			$R(2,9)$	0.201		$A(8,6,9)$	156.4
			$R(2,10)$	0.196		$A(9,6,16)$	112.7
			$R(5,12)$	0.185		$A(2,9,3)$	117.4
			$R(6,8)$	0.225			
			$R(6,9)$	0.210			

3.1. 几何构型

3.1.1. Li_3N 团簇

团簇设计了直线、平面和立体的多种初始结构，并尝试了 1, 3, 5, 7 多种自旋多重度，优化后得到了 4 种稳定结构，包括 1 个直线构型和 3 个平面构型，如图 1(a1—a4) 所示。以总能量为判据，平面构型 a2 (自旋多重度为 1) 最稳定，其结构与 NH_3 的三棱锥

结构完全不同，几何参数如表 1 所示。

3.1.2. $(\text{Li}_3\text{N})_2$ 团簇

$(\text{Li}_3\text{N})_2$ 团簇尝试了平面和立体结构的多种可能构型 (自旋多重度均取 1)，优化后得到了 24 种可能构型，图 1 列出了 6 种能量较低的可能构型 (b1—b6) 及其总能量。以总能量为判据 ($\text{Li}_3\text{N})_2$ 团簇的稳定性由大到小的顺序为 b1 > b3 > b5 > b2 > b4 > b6，总能量最低的 2 种构型 b1 和 b3 的 N 原子配位

数分别为 5 和 4, 构型 b1 最稳定, 其几何参数如表 1 所示.

3.1.3. $(\text{Li}_3\text{N})_3$ 团簇

$(\text{Li}_3\text{N})_3$ 团簇尝试了平面和立体结构的多种可能构型(自旋多重度均取 1), 优化后得到了 14 种可能构型, 图 1 列出了 10 种能量较低的可能构型(c1—c10)及其总能量. 以总能量为判据 $(\text{Li}_3\text{N})_3$ 团簇的稳定性由大到小的顺序为 $c6 > c9 > c1 > c5 > c7 > c8 > c2 > c3 > c10 > c4$, 总能量较低的构型 c6 的 N 原子配位数为 5 和 6, 构型 c9 的 N 原子配位数为 5,

构型 c6 最稳定, 其几何参数如表 1 所示.

3.1.4. $(\text{Li}_3\text{N})_4$ 团簇

$(\text{Li}_3\text{N})_4$ 团簇尝试了平面和立体结构的多种可能构型(自旋多重度均取 1), 优化后得到了 14 种可能构型, 图 2 列出了 8 种能量较低的可能构型(d1—d8)及其总能量. 以总能量为判据 $(\text{Li}_3\text{N})_4$ 团簇的稳定性由大到小的顺序为 $d7 > d8 > d2 > d1 > d4 > d5 > d3 > d6$, 总能量较低的构型 d7 的 N 原子配位数为 4 和 5, 构型 d8 的 N 原子配位数为 5, 构型 d7 最稳定, 其几何参数如表 1 所示.

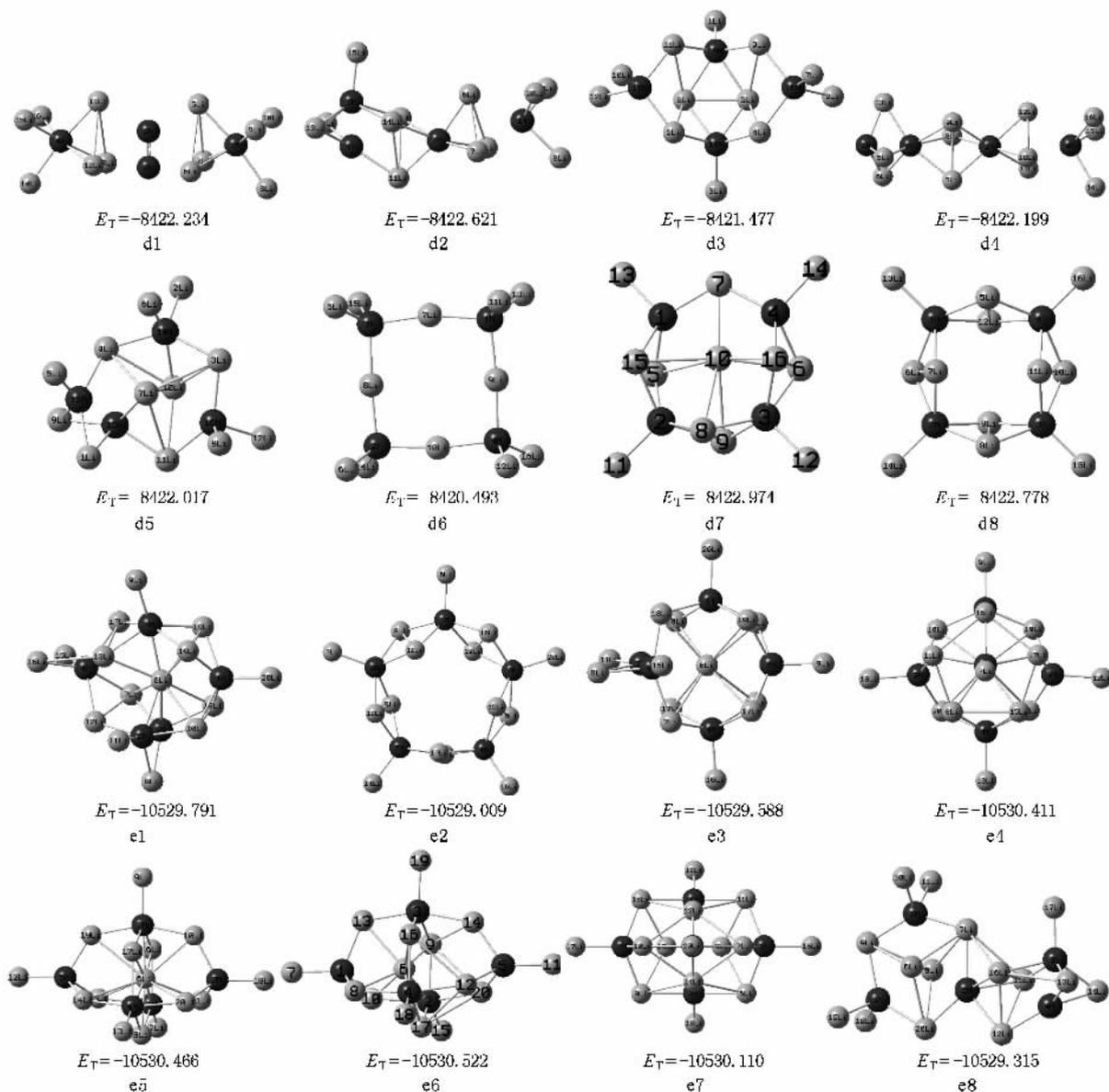


图 2 $(\text{Li}_3\text{N})_n (n=4, 5)$ 团簇的几何结构和总能量(eV)

3.1.5. $(\text{Li}_3\text{N})_3$ 团簇

$(\text{Li}_3\text{N})_3$ 团簇尝试了平面和立体结构的多种可能构型(自旋多重度均取 1),优化后得到了 17 种可能构型,图 2 列出了 8 种能量较低的可能构型(e_1 — e_8)及其总能量.以总能量为判据 $(\text{Li}_3\text{N})_3$ 团簇的稳定性由大到小的顺序为 $e_6 > e_5 > e_4 > e_7 > e_1 > e_3 > e_8 > e_2$,总能量较低的 2 种构型 e_6 和 e_5 几何结构相似, N 原子配位数都为 4 和 5,构型 e_6 最稳定,其几何参数如表 1 所示.

对优化后 $(\text{Li}_3\text{N})_n$ ($n = 1-5$) 团簇的结构分析表明,团簇中 N 原子占据结构单元中心(与晶体类似),其配位数为 2—6,其中以配位数 4,5 较多见,团簇最稳定结构中 N 原子以 5 配位为主.团簇中 $\text{Li}-\text{Li}$ 键长为 0.210—0.259 nm, Li 原子在桥位时 $\text{Li}-\text{N}$ 键长为 0.185—0.204 nm, Li 原子在端位时 $\text{Li}-\text{N}$ 键长为 0.172—0.178 nm.与 Armstrong 等^[13] 得到的 $(\text{Li}_3\text{N})_2$ (LiNH_2)₂ (Li_2NH)₂ 二聚体中 Li 在桥位时 $\text{Li}-\text{N}$ 键长为 0.192—0.194 nm, Li 在端位时 $\text{Li}-\text{N}$ 键长为 0.175—0.177 nm 的结果基本符合;与 Li_3N 晶体结构^[21,22] 中层内 $\text{Li}-\text{N}$ 间距 0.213 nm,层间 $\text{Li}-\text{N}$ 间距 0.194 nm 比较,团簇中 $\text{Li}-\text{N}$ 桥键键长接近层间 $\text{Li}-\text{N}$ 间距.特别是 $(\text{Li}_3\text{N})_2$ 团簇中 $\text{Li}-\text{N}$ 桥键键长已经等于晶体中层间 $\text{Li}-\text{N}$ 间距,这说明只有 8 个原子的 $(\text{Li}_3\text{N})_2$ 团簇在键长方面已能很好的模拟晶体行为.同时 $(\text{Li}_3\text{N})_3$ 团簇最稳定结构 e_6 已经显示出晶体的层状结构特性,由 2N,3N,4N 和 Li 原子组成 LiN 层,其中的 N 原子与 Li 层的 Li 原子相连接,这与晶体结构^[21,22] 相符合;层间

$10\text{Li}-2\text{N}$ 键长 0.196 nm,与 Li_3N 晶体结构^[21,22] 层间 $\text{Li}-\text{N}$ 间距 0.194 nm 也符合得很好.

3.2. $(\text{Li}_3\text{N})_n$ ($n = 1-5$) 团簇的振动光谱

用 B3LYP 方法在 6-31G* 水平上对 $(\text{Li}_3\text{N})_n$ ($n = 1-5$) 团簇最稳定结构的红外光谱、拉曼光谱和振动频率进行了计算.计算得到振动频率均为正值,表明各团簇结构均为势能面上的极小点. $(\text{Li}_3\text{N})_n$ ($n = 1-5$) 团簇最稳定构型的振动光谱和谐振频率见表 2. 计算得到 Li_3N 共有 6 个振动模式,其 IR 最强振动模式在 89.19 cm^{-1} 处,是 $\text{Li}-\text{N}$ 键的弯曲振动,IR 最强振动峰在 876.88 cm^{-1} 处,是 2 个 $\text{Li}-\text{N}$ 键伸缩振动模式的简并;Raman 最强振动峰在 675.80 cm^{-1} 处,其振动模式是 $\text{Li}-\text{N}$ 键的伸缩振动. $(\text{Li}_3\text{N})_2$ 共有 18 个振动模式,其 IR 最强振动模式在 357.62 cm^{-1} 处,是 $\text{Li}-\text{N}$ 桥键的键弯曲振动,IR 最强振动峰在 250.35 cm^{-1} 处,是 2 个 $\text{Li}-\text{Li}$ 键伸缩振动模式的简并;Raman 最强振动峰在 472.86 cm^{-1} 处,其振动模式是 Li 原子组成的四元环的呼吸振动. $(\text{Li}_3\text{N})_3$ 共有 30 个振动模式,IR 最强振动峰在 367.21 cm^{-1} 处,其振动模式是 4 $\text{Li}-12\text{Li}$,7 $\text{Li}-9\text{Li}$ 键伸缩振动,Raman 最强振动峰在 714.62 cm^{-1} 处,其振动模式是 $\text{Li}-\text{N}$ 键的伸缩振动. $(\text{Li}_3\text{N})_4$ 共有 42 个振动模式,IR 最强振动峰在 675.59 cm^{-1} 处,其振动模式是团簇上半部分 $\text{Li}-\text{N}$ 和 $\text{Li}-\text{Li}$ 键的伸缩振动,Raman 最强振动峰在 789.39 cm^{-1} 处,其振动模式是 2N—11Li 和 3N—12Li 键的伸缩振动. $(\text{Li}_3\text{N})_5$ 共有 54 个振动模式,IR 最强振动峰在 797.60 cm^{-1}

表 2 $(\text{Li}_3\text{N})_n$ ($n = 1-5$) 团簇最稳定构型的振动光谱和谐振频率

团簇	构型	频率(cm^{-1})IR(KM/Mole)Raman($\text{\AA}^4/\text{AMU}$)
Li_3N	a2	89.19/105.914/0.001, 204.88/26.952/9.122, 204.89/26.988/9.143, 675.80/0.2439.236, 876.88/91.972/15.053, 876.89/92.113/15.523
$(\text{Li}_3\text{N})_2$	b1	118.39/178.805/7.532, 118.83/177.270/2.250, 201.42/0.044/1998.151, 202.50/0.038/2200.035, 250.32/209.322/5.437, 250.39/208.355/3.380, 357.62/273.618/2.321, 472.86/0.010/4900.057, 599.00/0.113/3318.401
$(\text{Li}_3\text{N})_3$	c6	222.74/66.572/1057.089, 264.27/74.296/149.569, 363.91/65.394/1065.017, 367.21/79.788/2572.894, 477.89/2.285/5952.518, 616.69/26.328/6611.604, 701.05/0.006/6734.244, 714.62/2.906/8837.454 540.55/131.142/57.794, 559.88/29.827/2683.791, 579.59/162.396/82.764, 612.03/122.846/122.030, 624.45/45.822/2239.808, 660.28/83.259/3149.025, 675.59/219.264/85.295, 789.39/49.560/5332.668, 813.78/120.011/1395.991, 821.29/110.827/2987.206
$(\text{Li}_3\text{N})_4$	d7	247.06/130.380/50.377, 487.894/58.405/1229.402, 616.14/93.021/1062.645, 797.60/185.564/454.746, 798.06/149.696/1054.571, 798.96/66.688/2545.879, 823.62/144.292/1360.584, 865.71/159.071/730.362

处 Raman 最强振动峰在 798.96 cm⁻¹ 处,其振动模式都是 2N, 3N 和 4N 参与的 Li—N 键的伸缩振动. 可见,虽然不同尺寸团簇的振动模式存在着较大的差异,但团簇的 Raman 较强振动均来自 Li—N 键的伸缩振动,IR 较强振动也主要来自 Li—N 键的弯曲振动和 Li—Li 键的伸缩振动.

3.3. (Li₃N)_n(n=1—5)团簇的电荷

本文用 B3LYP 方法在 6-31G* 水平上,用自然键轨道(NBO)方法对(Li₃N)_n(n=1—5)团簇最稳定结

构的自然电荷布居进行了分析. 表 3 给出了 (Li₃N)_n(n=1—5)团簇基态结构中各原子上的净电荷分布. 由表 3 数据可以看出,在 N 和 Li 相互作用形成团簇的过程中,发生原子间的电荷转移,这种电荷转移的作用使得团簇中 N 原子呈负电性, Li 原子显正电性. N 原子的自然电荷在 -1.61e—-2.46e 之间,平均自然电荷为 -2.01e; Li 原子的自然电荷在 +0.34e—+0.84e 之间,平均自然电荷为 +0.67e. 说明(Li₃N)_n(n=1—5)团簇中原子间相互作用呈现较强的离子性.

表 3 (Li₃N)_n(n=1—5)团簇最稳定构型中各原子的电荷

团簇	构型	原子的电荷/e									
Li ₃ N	a1	1N -2.19	2Li 0.73	3Li 0.73	4Li 0.73						
(Li ₃ N) ₂	b1	1N -1.71	2N -1.71	3Li 0.58	4Li 0.52	5Li 0.62	6Li 0.43	7Li 0.62	8Li 0.65		
(Li ₃ N) ₃	e6	1N -2.46	2N -1.68	3N -1.61	4Li 0.52	5Li 0.80	6Li 0.62	7Li 0.63	8Li 0.63	9Li 0.86	10Li 0.49
		11Li 0.34	12Li 0.84								
(Li ₃ N) ₄	d7	1N -2.09	2N -2.10	3N -2.10	4N -2.10	5Li 0.68	6Li 0.68	7Li 0.70	8Li 0.71	9Li 0.69	10Li 0.63
		11Li 0.72	12Li 0.72	13Li 0.71	14Li 0.71	15Li 0.72	16Li 0.71				
(Li ₃ N) ₅	e6	1N -2.08	2N -2.07	3N -2.08	4N -2.11	5N -2.06	6Li 0.61	7Li 0.73	8Li 0.69	9Li 0.68	10Li 0.66
		11Li 0.74	12Li 0.66	13Li 0.66	14Li 0.64	15Li 0.74	16Li 0.72	17Li 0.71	18Li 0.78	19Li 0.75	20Li 0.63

3.4. (Li₃N)_n(n=1—5)团簇的动力学稳定性

动力学稳定性是描述体系的激发、反应等与电子有关动力学行为的物理量,主要取决于与电子结构有关的量,如团簇的总束缚能(E_{BT})、电离势(VIE)、能隙(E_g)、平均束缚能(E_{av})和费米能级(E_F)等. 用 B3LYP 方法在 6-31G* 水平上对(Li₃N)_n

(n=1—5)团簇的 VIE, E_g , E_{BT} , E_F 和 E_{av} 进行了计算. 所采用的计算公式为

$$VIE = E_{(Li_3N)_n} - E_{Li_3N_n^+}, \quad (1)$$

$$E_g = E(HOMO) - E(LUMO), \quad (2)$$

其中 $E_{(Li_3N)_n}$ 为(Li₃N)_n团簇的结合能, $E_{(Li_3N)_n^+}$ 为团簇同一构型阳离子(Li₃N)_n⁺的结合能; $E(HOMO)$ 为最高占据轨道的能量, $E(LUMO)$ 为最低未占据轨道的能量. E_F 定义为最高占据轨道的能量. E_{BT} 为团簇总能量与团簇中所有原子能量之差. (Li₃N)_n(n=1—5)团簇的 VIE, E_g , E_{BT} , E_{av} 和 E_F 的数值见表 4.

表 4 (Li₃N)_n(n=1—5)团簇最稳定构型的 VIE, E_g , E_{BT} , E_{av} 和 E_F (eV)

团簇	Li ₃ N	(Li ₃ N) ₂	(Li ₃ N) ₃	(Li ₃ N) ₄	(Li ₃ N) ₅
构型	a2	b1	e6	d7	e6
VIE	4.528	3.955	3.700	3.783	3.996
E_g	2.011	1.086	1.084	1.482	1.719
E_{BT}	9.427	21.739	34.548	47.216	60.824
E_{av}	2.357	2.717	2.879	2.951	3.041
E_F	-2.937	-2.722	-2.566	-2.700	-2.875

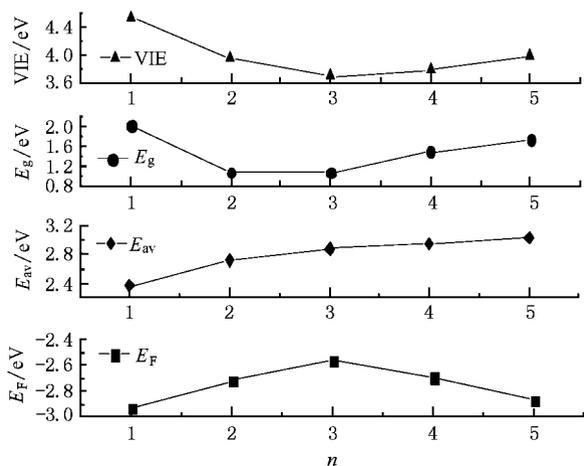


图 3 (Li₃N)_n(n=1—5)团簇的 VIE, E_g , E_{av} 和 E_F 随团簇尺寸的变化

由图 3 所示团簇的 VIE , E_g , E_{av} 和 E_F 的关系可以看出 $(Li_3N)_n$ ($n = 1-5$) 团簇的 E_F , E_g 和 VIE 随团簇尺寸变化显示出很好的相关性, 表明 Li_3N , $(Li_3N)_2$ 团簇有相对较高的动力学稳定性, 而 $(Li_3N)_3$ 团簇有较好的化学活性.

4. 结 论

1. 计算得到的 $(Li_3N)_n$ ($n = 1-5$) 团簇构型中, N 原子占据结构单元中心, 其配位数以 4, 5 较多见,

团簇最稳定结构中 N 原子以 5 配位为主. 团簇中 Li—Li 键长为 0.210—0.259 nm, Li 原子在桥位时 Li—N 键长为 0.185—0.204 nm, Li 原子在端位时 Li—N 键长为 0.172—0.178 nm.

2. 在 N 和 Li 相互作用形成团簇的过程中, Li 原子向 N 原子有较大的电荷转移. N 原子的平均自然电荷为 $-2.01e$, Li 原子的平均自然电荷为 $+0.67e$. 团簇中原子间相互作用呈现较强的离子性.

3. Li_3N ($(Li_3N)_2$) 团簇有相对较高的动力学稳定性.

- [1] Chen P, Xiong Z, Luo J *et al* 2002 *Nature* **420** 302
- [2] Hino S, Ichikawa T, Leng H Y *et al* 2005 *J. Alloys. Compd* **398** 62
- [3] Chen Y, Wu C Z, Wang P *et al* 2006 *Int. J. Hydrogen Energy* **31** 1236
- [4] Liu Y F, Hu J J, Xiong Z T *et al* 2007 *J. Alloys. Compd* **432** 298
- [5] Keisuke O, Kazuhiko T, Takayuki I *et al* 2007 *J. Alloys. Compd* **432** 289
- [6] Ichikawa T, Isobe S, Hanada N *et al* 2004 *J. Alloys. Compd.* **365** 271
- [7] Isob S, Ichikawa T, Hanada N, Leng H Y *et al* 2005 *J. Alloys. Compd.* **404-406** 439
- [8] Yao J H, Shang C, Aguey-Zinsou K F *et al* 2007 *J. Alloys. Compd.* **432** 277
- [9] Bonacic-Kouteck V, Gaus J, Guest M F *et al* 1993 *Chemical Physics Letters* **206** 528
- [10] Bertolus M, Brenner V, Millie P 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 4070
- [11] Hinchliffe A 1977 *Chem. Phys. Lett.* **45** 88
- [12] Yoshino M, Komiya K, Takahashi Y *et al* 2005 *J. Alloys. Compd.* **404-406** 185
- [13] Armstrong D R, Perkins P G, Walker G T 1985 *J. Mole. Stru. : THEOCHEM* **122** 189
- [14] Novak P, Wagner F R 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **272** e269
- [15] Gupta M, Gupta R P 2007 *J. Alloys. Compd.* **446-447** 319
- [16] Schon J C, Wevers M A C, Jansen M 2000 *Solid State Sci.* **2** 449
- [17] Sarnthein J, Schwarz K, Blochl PE 1996 *Phys. Rev. B* **53** 9084
- [18] Chen Y H, Zhang C R, Ma J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 171 (in Chinese) [陈玉红、张材荣、马 军 2006 物理学报 **55** 171]
- [19] Zhao W J, Yang Z, Yan Y L *et al* 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2596 (in Chinese) [赵文杰、杨 致、闫玉丽等 2007 物理学报 **56** 2596]
- [20] Ge G X, Jing Q, Yang Z *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4548 (in Chinese) [葛桂贤、井 群、杨 致等 2006 物理学报 **55** 4548]
- [21] Schulz H, Thiemann K H 1979 *Acta Cryst. A* **35** 309
- [22] Huq A, Richardson J W, Maxey E R *et al* 2007 *J. Alloys. Compd.* **436** 256

Density functional theory study of the structures and properties of $(\text{Li}_3\text{N})_n$ ($n = 1-5$) clusters *

Chen Yu-Hong^{1,2)} Kang Long¹⁾ Zhang Cai-Rong²⁾ Luo Yong-Chun¹⁾ Pu Zhong-Sheng²⁾

¹⁾ *State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China*

²⁾ *Department of Physics, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China*

(Received 12 September 2007 ; revised manuscript received 17 October 2007)

Abstract

Possible geometrical structures and relative stabilities of $(\text{Li}_3\text{N})_n$ ($n = 1-5$) clusters are studied by using the hybrid density functional theory (B3LYP) with 6-31G* basis sets. For the most stable isomers of $(\text{Li}_3\text{N})_n$ ($n = 1-5$) clusters, the electronic structure, vibrational properties, bonds properties, ionization potentials are analyzed. The calculated results showed the following tendencies: the coordination number of N are usually 4 or 5; the bond lengths for the most of the optimized $(\text{Li}_3\text{N})_n$ ($n = 1-5$) clusters are about 0.210—0.259 nm for Li—Li and 0.185—0.204 nm for the bridging Li—N bonds, while the terminal Li—N bonds span 0.172—0.178 nm. The outcome of population analysis suggests that the natural charge of N atoms are about $-2.01e$ and that of Li atoms are about $+0.67e$; the dynamic stabilities of Li_3N and $(\text{Li}_3\text{N})_5$ clusters are higher than that of other clusters.

Keywords: $(\text{Li}_3\text{N})_n$ ($n = 1-5$) clusters, density functional theory, structure and properties, hydrogen storage materials

PACC: 3640B, 7115M, 8640K

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10547007, 10647006), the Natural Science Foundation of Gansu Province, China (Grant No. 3ZS062-B25-022), the State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology (Grant No. SKL05008) and the Prominent Youth Foundation of LUT (Grant No. Q200317).