

Li₂NH 晶体结构建模和电子结构的第一性原理研究*

于大龙¹⁾²⁾ 陈玉红^{1)2)†} 曹一杰²⁾ 张材荣¹⁾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) (兰州理工大学理学院, 兰州 730050)

(2008 年 12 月 23 日收到; 2009 年 6 月 28 日收到修改稿)

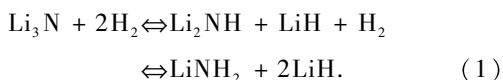
基于密度泛函理论的赝势-平面波方法, 采用三种模型分别研究 Li, N 原子对 N—H 键方位的影响以及 N—H 键间的相互影响, 得到了 Li₂NH 的晶体结构和 H 原子的占位位置. 计算结果表明: Li₂NH 晶体为层状结构, 空间群为 *P4₂*, 晶胞中 4 个 N—H 键分为两层, 层内 N—H 键为反平行排列, 层间 N—H 键为垂直排列. 态密度和电子局域函数 (ELF) 分析表明, N—H 键呈明显的共价键特性, Li 和 N—H 键呈明显的离子键相互作用. 可逆储氢反应 Li₂NH + H₂/LiNH₂ + LiH 在温度 0 K 时的反应焓为 69.6 kJ/mol H₂, 与实验结果 66 kJ/mol H₂ 符合得较好.

关键词: 第一性原理, 晶体结构, 电子结构, Li₂NH

PACC: 6185, 7115H, 7115M

1. 引 言

近几年, 一种新型金属络合物储氢材料 Li₃N 由于具有较高的储氢密度 (10.4 wt. %) 引起了人们的广泛关注. 根据 Chen 等^[1] 的报道, 氢气在 Li₃N 中的可逆存储通过两步反应完成, 即



第二步反应的储氢密度为 6.5 wt. %, 其逆反应在 150 °C 时开始释放氢气, 明显低于单独的 LiNH₂ (200 °C) 和单独的 LiH (550 °C) 的起始放氢温度. 上述反应中, LiH 和 LiNH₂ 的晶体结构已经确定^[2-4], 而 Li₂NH 的晶体结构目前还存在争议, 主要是由于目前实验手段的限制, H 原子的位置无法准确确定. Ohoyama 等^[5] 通过中子衍射实验得出 Li₂NH 晶体的空间群为 *Fm* $\bar{4}3m$, 单胞中 4 个 H 原子随机占据 N 原子周围的 16e 位置. Noritake 等^[6] 利用同步加速器 X 射线衍射方法得出其空间群为 *Fm* $\bar{3}m$, 单胞中 4 个 H 原子随机占据 N 原子周围的 48 h 位置. Balogh 等^[7] 利用加氘的 X 射线衍射方法得到的是 H 原子全占据的 *Ima2* 空间群结构. Li₂NH 的晶体结构和 H 原子占位情况的理论研究主要通过

第一性原理进行计算. Mueller 等^[8] 建立了一个基于 N—H 键方位的能量泛函, 得出相邻的 N—H 键趋于反平行, 空间群为 *Pnma*. Zhang 等^[9] 通过求解 H 原子核在 Li₂NH 晶格的 Li⁺ 和 N⁻ 离子势场中的薛定谔方程, 得出 Li 和 N 固定在晶体的反萤石结构中, 而 H 原子核的波函数在 $\langle 100 \rangle$ 晶向族上密度最大.

Li₂NH 晶体结构对于理解其储氢机理, 研究储氢反应动力学等具有重要意义. 本文采用基于密度泛函 (DFT)^[10] 的 CASTEP 程序模块^[11], 对 Li₂NH 晶体进行结构建模, 研究确定其 H 原子的位置、晶体结构和电子结构, 并对 (1) 式第二步可逆反应进行了反应焓分析. 由于使用分立的模型来研究晶格中各原子的相互作用, 得到了与实验更为接近的结果.

2. 模型与计算方法

本文设计了三种初始模型 Model I, Model II 和 Model III, 分别如图 1(a), 图 2 和图 3 所示. 三者具有相同的晶格常数和 Li 原子分布, N 原子处于由最近邻的 8 个 Li 原子构成的正六面体体心位置. Model I 仅包含 1 个 N 原子和 1 个 H 原子, 目的是研究 Li 原子对 N—H 键方位的影响. 由于利用

* 国家自然科学基金 (批准号: 10547007) 和兰州理工大学优秀青年教师培养计划 (批准号: Q200317) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: chenyh@lut.cn

CASTEP 计算时,只能获得局域的能量极小值,因此在 N 原子周围的球形区域上,选择第一象限按图 1 (b) 所示的 16 个 H 原子的位置分别进行计算. Model II 分别包含 2, 3 和 4 个 N—H 键,如图 2 (a), (b) 和 (c) 所示,研究 N—H 键间的相互作用. Model III 为完整的 Li_2NH 晶胞(如图 3 所示),等价于 $F\bar{4}3m$ ^[5] 和 $Fm\bar{3}m$ ^[6] 空间群下 Li 原子和 N 原子的分布,晶格常数采用文献[6]中的实验值($a = b = c = 5.074 \text{ \AA}$). 计算过程中,Model I 和 Model II 固定了晶格常数和 N, Li 原子的坐标,仅允许 H 原子在 N 原子周围弛豫. Model III 允许所有原子弛豫,在 $P1$ 对称性下进行结构优化.

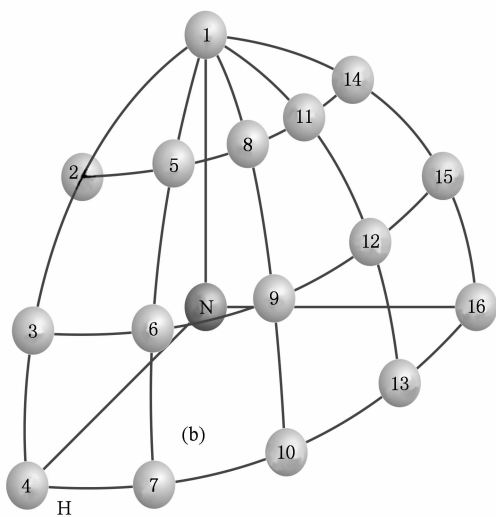
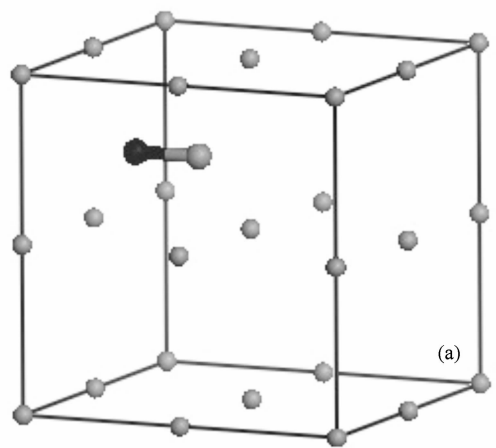


图 1 (a) Model I (b) H 原子围绕 N 原子的准均匀分布示意图(图中黑色球代表 N 原子,灰色大球代表 H 原子,灰色小球代表 Li 原子,以下各图采用同样设置)

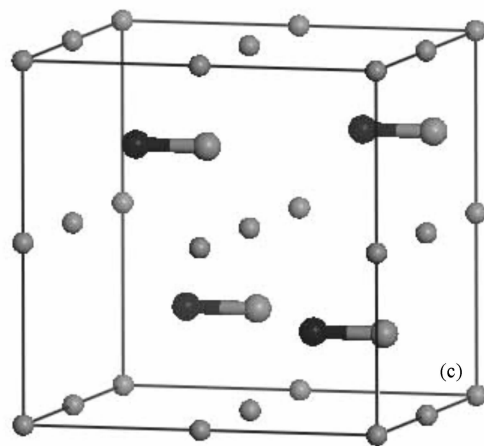
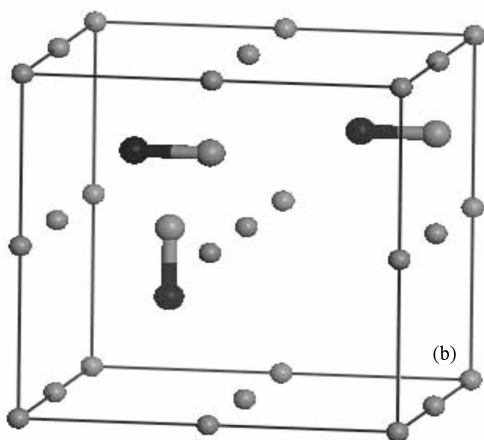
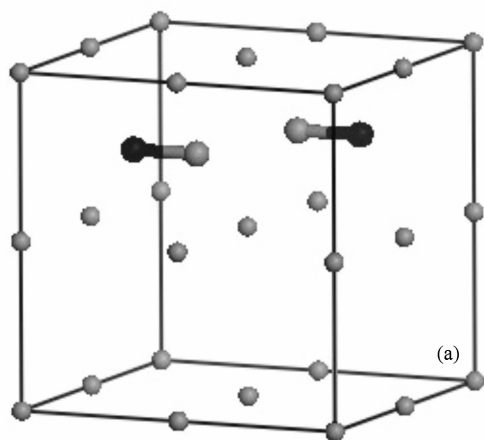
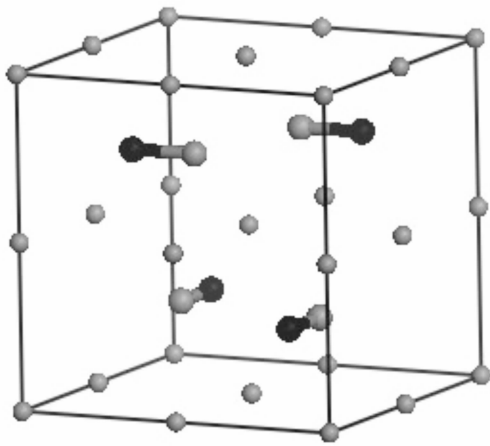


图 2 Model II (a) 2 个 N—H 键; (b) 3 个 N—H 键; (c) 4 个 N—H 键

优化过程采用广义梯度近似(GGA)下的 PW91 交换相关泛函,选择超软赝势描述离子实与价电子间相互作用. 平面波截止能取 380 eV,总能量和电荷密度的计算采用 Monkhorst-Pack 方案对布里渊区进行积分,选择 K 网格点为 $9 \times 9 \times 9$. 总体能量收敛

图3 Model III 完整 Li_2NH 晶胞

标准设为 5×10^{-6} eV/atom, 自洽收敛精度设为 5×10^{-7} eV/atom, 原子间相互作用力收敛标准为 $0.01/\text{\AA}$, 原子的最大位移收敛标准为 0.0005\AA , 晶体内应力收敛标准为 0.02 GPa . LiNH_2 , LiH 和 H_2 总能计算时采用了相同的设置. H_2 气体分子的能量计算采用了 $a = 10 \text{\AA}$ 的简单立方模型, 同时对氢分子的内坐标进行了优化. Li_2NH 晶体零点能的计算使用线性响应理论和 LDA 近似, 采用模守恒赝势.

3. 结果与讨论

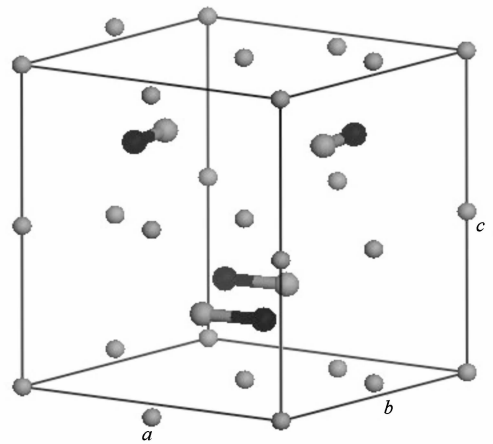
3.1. 晶体结构

根据晶格的周期性排列, Model I 中 N—H 键方位会受到相邻晶胞中 N—H 键的影响, 但考虑到 N—H 键间相距较远, 相互作用会远小于周围的 Li 原子, 故 Model I 的设计是合理的. 计算结果表明, H 原子弛豫到图 1(b) 中的 1, 4 或 16 点, 这三点在周期性晶格中是一个等价位置, 均平行于 $\{100\}$ 晶面族.

Model II 用于研究 N—H 键间相互作用对 H 原子位置的影响. 基于 Model I 的计算结果中 N—H 键平行于 $\{100\}$ 晶面族, 两个 N—H 键共组成相互平行、反平行和相互垂直三种结构, 3 个 N—H 键共组成 8 种结构, 4 个 N—H 键共组成 10 种结构. 将上述 21 种结构作为初始结构, 所有结构优化后 N—H 键方位均未发生变化, 由此也验证了 Model I 设计的合理性.

Model III 为完整的 Li_2NH 晶胞, 其包含的 4 个

N—H 键的排列方式与 Model II 情况相同, 共组成 10 种结构. 但优化过程中允许所有原子弛豫, 并去掉固定晶格常数的限制. 10 种初始结构优化后的总能量如表 1 所示. M_9 和 M_{10} 初始结构优化后均有一个 N—H 键方位发生近 90° 的偏转, 形成 4 组 N—H 键相互垂直, 另两组 N—H 键中一组平行一组反平行 (M_9) 或两组反平行 (M_{10}) 的排列方式. M_7 结构在优化后 N—H 键方位与优化前基本未发生变化. 根据文献[5, 6]的实验结论, 即 Li 和 N 原子构成反萤石结构, N 原子位于由近邻的 8 个 Li 原子组成的正六面体体心位置. 尽管 M_7 , M_9 和 M_{10} 结构优化后获得了较低的能量, 但 Li 原子均发生较大程度的弛豫, 破坏了 Li 和 N 原子的反萤石结构, 与实验结论不符, 因此 M_7 , M_9 和 M_{10} 不做为 Li_2NH 晶体的可选结构. M_8 结构优化后的能量在其余结构中最低, N 原子基本未发生弛豫, Li 原子仅发生较小范围的弛豫, N—H 键方位发生 9.053° — 9.056° 的偏转, 基本维持相互垂直和反平行关系. 因此, 选择优化后的 M_8 结构为 Li_2NH 晶体最佳结构, 晶体结构如图 4 所示.

图4 $P4_2$ 空间群下的 Li_2NH 晶体

优化后的 M_8 结构中, N—H 键键长为 1.036\AA , 与 Magyari-Köpe 等^[12] 使用 VASP 软件包, 采用投影扩增平波 (PAW) 赝势得到 N—H 键键长相同; 与 Tsumuraya 等^[13] 采用全势线性缀加平面波 (FLAPW) 方法计算的结果 1.040\AA 也十分接近. Li, H 原子间距介于 1.689 — 2.931\AA , 与其他含 Li, H 化合物的 Li 和 H 原子间距离比较 (如 LiH : 2.04\AA ^[2], LiNH_2 : 2.05 — 2.72\AA ^[3], LiBH_4 : 1.98 — 2.38\AA ^[14], LiAlD_4 : 1.83 — 1.98\AA ^[15]), Li—H 键键长比较合理.

总之,计算结果表明, Li_2NH 晶体为层状结构,空间群为 $P4_2$, 层间 N—H 键相互垂直,层内 N—H 键相互反平行,晶格常数为 $a = b = 4.832 \text{ \AA}$, $c = 5.262 \text{ \AA}$. 与文献[12]计算的晶格常数 $a = 7.733 \text{ \AA}$, $b = 3.6 \text{ \AA}$, $c = 4.872 \text{ \AA}$ 相比,本文结果更接近 Li_2NH 晶体的晶格常数实验值 ($a = b = c$) 5.0769 \AA ^[5], 5.074 \AA ^[6]. 文献[5,6]分别通过中子衍射和同步辐射实验得到 Li_2NH 晶体属立方晶系,两个实验结果都能够比较准确的判定 Li 和 N 原子的位置,而对 H 原子位置的判定效果不明显,因此他们给出的 H 原子分别随机占据 $1/4$ 的 $16e(F\bar{4}3m)$ 位置和 $1/12$ 的 $48h(Fm\bar{3}m)$ 位置. 本文计算获得的 $P4_2$ 空间群中 Li 和 N 原子的分布与前面两个实验是一致的,只是沿晶胞的 $[111]$ 方向平移了 $1/4$ 的距离;同时, H 原子不再是随机占位,而是给出了明确的位置. 晶体中原子占位情况如表 2 所示.

表 1 Model III 的 10 种初始结构及其优化结果

结构	N—H 键相互			优化后 总能/eV
	垂直数量	反平行数量	平行数量	
M_1	0	0	6	-2683.857
M_2	0	3	3	-2683.821
M_3	0	4	2	-2683.773
M_4	3	0	3	-2683.840
M_5	3	2	1	-2683.849
M_6	4	0	2	-2683.961
M_7	4	1	1	-2684.467
M_8	4	2	0	-2683.984
M_9	5	0	1	-2684.494
M_{10}	5	1	0	-2684.512

表 2 $P4_2$ 空间群下 Li_2NH 各原子的占位

元素	Wyckoff Positions	X	Y	Z
Li	2a	0	0	0
Li	2b	0.5	0.5	0
Li	2c	0	0.5	0
Li	2c	0	0.5	0.5
N	4d	0.25	0.25	0.25
H	4d	0.5377	0.2498	0.7781

3.2. 态密度分析

图 5 给出了 $P4_2$ 空间群下 Li_2NH 晶体的总态密度和 N, H 和 Li 的分波态密度. 以 Li_2NH 总态密度为基准, 可将从左至右的峰依次叫做第 1, 2, 3, 4 价带和导带. 可以看出, 第 1 价带由 Li 的 1s 电子构成, 第 2, 3, 4 价带中 Li 的 2s 电子贡献很小, 且 2s 电

子杂化到 2p 轨道. 第 2 价带由 N 的 1s 和 H 的 1s 电子构成. N 的 2s, 2p 和 H 的 1s 电子构成第 3 价带. 第 4 价带主要由 N 的 2p 电子构成. 导带主要由 N 的 2p 和 Li 的杂化到 2p 轨道的 2s 电子构成. 进一步分析表明, Li 的 2s 电子大部分位于导带, 故 Li 原子的 2s 轨道上基本无电子填充, 说明层状结构的 Li_2NH 晶体中 Li 基本以 Li^+ 离子形式存在, 与我们利用团簇模型得到的 Li_3N 成键性质相符^[16].

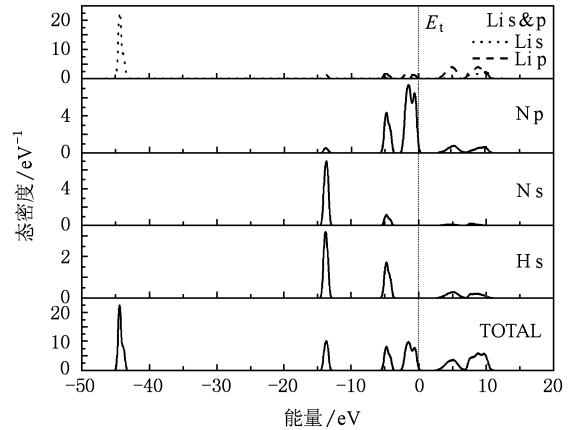


图 5 $P4_2$ 空间群下 Li_2NH 的总态密度和分波态密度

3.3. 电子局域函数分析

图 6 对 $P4_2$ 空间群的 Li_2NH 晶体进行了电子局域函数 (ELF) 分析. 通过观察原子与原子之间空隙处的 ELF 值, 可以定性地判断成键特性^[17]. ELF 的值域为 0—1, 当 $\text{ELF} = 1$ 时, 电子高度局域化, 表现为最强的共价键; $\text{ELF} = 0.5$ 时为金属键; $0 \leq \text{ELF} < 0.5$ 时为少电子区, 显示为较强的离子键. 图 6 中的

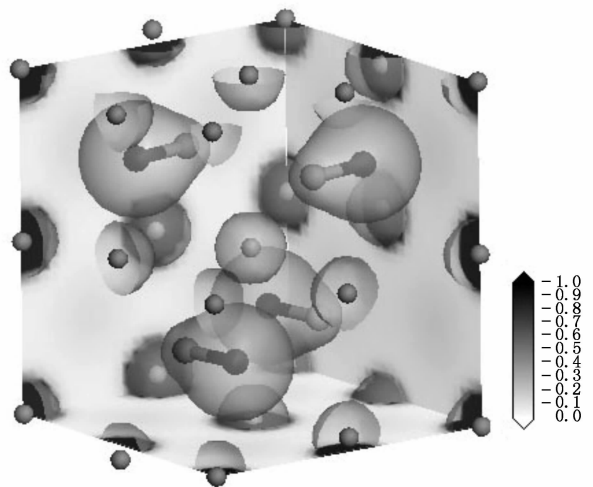


图 6 $P4_2$ 空间群下 Li_2NH 晶体的 ELF 分析

半透明等值面的 ELF 值为 0.6, 证明 N—H 键表现为明显的共价键特征. 从(100), (010)和(001)面的投影电子密度分析, Li 和 N—H 键之间为少电子区域, 表现为较强的离子键相互作用. 文献[6]的最大熵(MEM)分析结果表明 N—H 键周围电子分布基本为球形; Herbst 等^[18]采用 VASP 软件包、PAW 赝势的态密度分析得出 Li 原子与 N—H 键表现为离子相互作用, 本文结果与二者符合得很好.

3.4. 反应焓分析

本文利用 $P4_2$ 空间群 Li_2NH 晶体结构对(1)式第二步可逆储氢反应的反应焓进行了计算. 反应焓定义^[19]为

$$\Delta H_{\text{R}} = E(\text{LiNH}_2) + E(\text{LiH}) - E(\text{Li}_2\text{NH}) - E(\text{H}_2). \quad (2)$$

通过 Li_2NH , LiNH_2 , LiH 和 H_2 总能的计算, 得出不包含零点能反应焓为 89 kJ/mol H_2 . 通过热力学分析, 得到 Li_2NH 的零点能为 48.31 kJ/mol f. u., 与

文献的计算结果 47.16 kJ/mol f. u.^[12], 46.7 kJ/mol f. u.^[18] 比较接近. LiNH_2 , LiH 的零点能采用文献[12]的值, 分别为 69.53 kJ/mol f. u., 21.78 kJ/mol f. u.. 包含零点能的反应焓为 69.5 kJ/mol H_2 ($T=0$ K), 与通过范特霍夫方程获得的反应焓实验值 66 kJ/mol H_2 ^[1], 66.6 kJ/mol H_2 ^[20] 比较接近.

4. 结 论

采用基于密度泛函理论的赝势-平面波方法, 对 Li_2NH 晶体中 H 原子的占位位置进行了结构建模, 优化得到了其晶体结构, 并对其电子结构进行研究. 结果表明, Li_2NH 晶体为层状结构, 空间群 $P4_2$, 层内 N—H 键呈反平行排列, 层间 N—H 呈相互垂直分布. 态密度和 ELF 分析表明, N—H 键呈明显的共价键特性, Li 和 N—H 之间为离子键相互作用. 包含零点能的 $\text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2/\text{LiNH}_2 + \text{LiH}$ 的可逆储氢反应的反应焓为 69.5 kJ/mol H_2 .

- [1] Chen P, Xiong Z, Luo J, Lin J, Tan K L 2002 *Nature* **420** 302
 [2] Smith D K, Leider H R 1968 *J. Appl. Crystallogr.* **1** 246
 [3] Jacobs H, Juza R 1972 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **391** 271
 [4] Milman V, Winkler B 2001 *Z. Kristallogr.* **216** 99
 [5] Ohoyama K, Nakamori Y, Orimo S, Yamada K 2005 *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 483
 [6] Noritake T, Nozaki H, Aoki M, Towata S, Kitahara G, Nakamori Y, Orimo S 2005 *J. Alloys Compd.* **393** 264
 [7] Balogh M P, Jones C Y, Herbst J F, Hector J, Kundrat M 2006 *J. Alloys Compd.* **420** 326
 [8] Mueller T, Ceder G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 134104
 [9] Zhang C J, Dyer M, Alavi A 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 22089
 [10] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
 [11] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
 [12] Magyari-Köpe B, Ozolinš V, Wolverton C 2006 *Phys. Rev. B*

- 73** 220101
 [13] Tsumuraya T, Shishidou T, Oguchi T 2007 *J. Alloys Compd.* **446-447** 323
 [14] Soulié J P, Renaudin G, Cerný R, Yvon K 2002 *J. Alloys Compd.* **346** 200
 [15] Hauback B C, Brinks H W, Fjellvag H 2002 *J. Alloys Compd.* **346** 184
 [16] Chen Y H, Kang L, Zhang C R, Luo Y C, Pu Z S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4174 (in Chinese) [陈玉红、康 龙、张材荣、罗永春、蒲忠胜 2008 物理学报 **57** 4174]
 [17] Yu X, Luo X G, Chen G F, Shen J, Li Y X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5366 (in Chinese) [宇 霄、罗晓光、陈贵锋、沈俊、李养贤 2007 物理学报 **56** 5366]
 [18] Herbst J F, Hector J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 125120
 [19] Gupta M, Gupta R P 2007 *J. Alloys Compd.* **446-447** 319
 [20] Kojima Y, Kawai Y 2005 *J. Alloys Compd.* **395** 236

Ab initio structural simulation and electronic structure of lithium imide*

Yu Da-Long¹⁾²⁾ Chen Yu-Hong^{1)2)†} Cao Yi-Jie²⁾ Zhang Cai-Rong¹⁾²⁾

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

2) (College of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(Received 23 December 2008; revised manuscript received 28 June 2009)

Abstract

The crystal structure and the locations of the hydrogen of lithium imide (Li_2NH) are studied by first-principle plane wave pseudopotential method based on the density function theory (DFT). Three models are used to investigating the effects of the Li, N and nearest-neighbor N—H bonds to N—H bond orientation, respectively. The calculated results show that Li_2NH crystal can be described by a layered tetragonal crystal ($P4_2$) structure. Four N—H bonds of each conventional cell align in two layers. The two imide groups in the same layer prefer to be antiparallel and the imide groups in the nearest-neighbor layers tend to be vertical. The density of states (DOS) and the electron local function (ELF) analysis show strong ionic interaction between the Li and N—H dimer, while the bonding between the N and H has covalent character. Our $P4_2$ structure of Li_2NH crystal yields a hydrogen storage $\text{Li}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2/\text{LiNH}_2 + \text{LiH}$ reaction enthalpy of 69.6 kJ/mol H_2 at $T = 0$ K, in good agreement with experimental reports of 66 kJ/mol H_2 for this reaction.

Keywords: first-principle, crystal structure, electron structure, Li_2NH

PACC: 6185, 7115H, 7115M

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10547007) and the Prominent Youth Foundation of LUT (Grant No. Q200317).

† Corresponding author. E-mail: chenyh@lut.cn