

H₂分子在 Li₃N(110) 表面吸附的第一性原理研究*

陈玉红^{1)2)†} 杜瑞¹⁾²⁾ 张致龙²⁾ 王伟超²⁾ 张材荣¹⁾²⁾ 康龙¹⁾ 罗永春¹⁾

1)(兰州理工大学甘肃省有色金属新材料重点实验室,兰州 730050)

2)(兰州理工大学理学院,兰州 730050)

(2010年7月16日收到;2010年11月14日收到修改稿)

采用第一性原理方法研究了 H₂ 分子在 Li₃N(110) 晶面的表面吸附. 通过研究 H₂/Li₃N(110) 体系的吸附位置、吸附能和电子结构发现: H₂ 分子吸附在 N 桥位要比吸附在其他位置稳定, 此时在 Li₃N(110) 面形成两个—NH 基, 其吸附能为 1.909 eV, 属于强化学吸附; H₂ 与 Li₃N(110) 面的相互作用主要是 H 1s 轨道与 N 2s, 2p 轨道的重叠杂化, N 与 H 之间形成共价键; N 桥位吸附时 H₂ 分子的解离能垒为 1.63 eV, 表明在一定热激活条件下 H₂ 分子在 Li₃N(110) 表面会发生解离吸附; N 顶位吸附时, 优化结束后形成—NH₂ 基, 但吸附能为负值, 即该吸附方式不稳定, 可见 Li₃N(110) 面与 H₂ 反应不易直接生成 LiNH₂.

关键词: 第一性原理, Li₃N(110), H₂, 吸附和解离

PACS: 68.43.-h, 63.20.dk

1. 引言

能源危机和环境污染是一个全球性的问题, 寻求可再生的能源是目前研究的热点之一. 氢被认为是一种理想的替代能源, 氢能的发展中最关键的技术难题之一就是氢的储存. 2002 年, Chen 等^[1] 提出 Li₃N 能够大量可逆吸放氢, 其吸放氢反应分两步进行, 即 $\text{Li}_3\text{N} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{NH} + \text{LiH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{LiNH}_2 + 2\text{LiH}$. 理论上, Li₃N 总储氢量为 10.4wt%, 远远超过了 2007 年由美国能源部提出的氢燃料电池汽车的应用目标(6.5wt%). 但 Li₃N 具有高键能和高取向性的化学键, 导致其吸放氢反应面临着严重的热力学和动力学问题. 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 Li₃N 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 Li₃N 的电子结构计算也进行了许多研究, Novák 等^[9] 用局域自旋密度近似方法对 3d 电子金属替代 Li₃N 的 Li₂[(Li_{1-x}M_x)N] (M = Co, Ni, Cu) 的电子结构进

行了研究, 认为 M 阳离子均为 +1 价. Samthein 等^[10] 用从头算分子动力学方法研究了 Li₃N 固体中的缺陷和扩散行为. 文献[11]用密度泛函理论的 B3LYP/6-31G* 方法对 (Li₃N)_n (n = 1—5) 团簇的结构与性质进行了探讨, 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.

Li₃N 的表面状态对氢化反应影响甚大, 特别是吸氢过程的初始时期. 目前, 关于 Li₃N 表面的研究相对较少, Jin 等^[12] 采用基于密度泛函理论的 DMol3 程序模块, 对 H₂ 分子和 H 原子在 Li₃N(001) 面的吸附位置、吸附能以及 H₂ 分子在 Li₃N(001) 面的解离能垒进行了研究, 结果表明: H₂ 分子在所有的吸附位置的吸附都不稳定, 且未发现 H₂ 分子解离的吸附位; 而 H 原子在 N 顶位吸附时最稳定, 但他们对 Li₃N(001) 面的电子结构未作讨论. 为此, 本文基于第一性原理方法研究了 Li₃N(110) 面的特性以及 H₂ 分子在 Li₃N(110) 面的吸附性质, 以期从电子结构层次上寻找 H₂ 分子在 Li₃N 表面上的吸附位置, 研究其吸附构型和吸附过程, 从而揭示 H₂ 分子与 Li₃N 的作用机理, 为进一步的实验研究提供相应的理论指导.

* 国家自然科学基金(批准号:10547007)和兰州理工大学博士基金(批准号:BS10200901)资助的课题.

† E-mail: chenyh@lut.cn

2. 计算方法与模型

2.1. 计算方法

本文采用 Material Studio 4.0 软件包中的 CASTEP 计算程序,计算了 $\text{Li}_3\text{N}(110)/\text{H}_2$ 的电子结构,计算中交换关联相互作用采用广义梯度近似 (GGA) 下由 Perdew, Burke 和 Ernzerhof^[13] 提出的 PBE 交换关联泛函,并选用超软赝势来描述电子-离子间的相互作用. 选用的平面波截断能为 270 eV, 布里渊区 k 点取样为 $3 \times 3 \times 1$, 自洽场循环收敛于 2.0×10^{-6} eV.

k 点分别取 $6 \times 6 \times 1, 5 \times 5 \times 1, 4 \times 4 \times 1$ 和 $3 \times 3 \times 1$ 进行测试计算,采用 $p(2 \times 2)$ 的 4 层原子来模拟 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 表面,其相应总能分别为 -13494.4753, -13494.4756, -13494.4752 和 -13494.4723 eV,发现 k 点取样为 $3 \times 3 \times 1$ 和 $6 \times 6 \times 1$ 时 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 表面的总能仅相差 0.0032 eV,可见布里渊区 k 点取样为 $3 \times 3 \times 1$ 设定可以保证计算的精确度. 同时采用上述计算参数对单独 H_2 分子及 Li_3N 晶体的结构进行了测试计算,所得结果如下: H_2 分子的 H—H 键长为 0.0752 nm,与实验值 (0.0741 nm) 有较好的一致性; Li_3N 的晶体结构是六方晶系,优化后的晶格常数为 $a = b = 0.3595$ nm, $c = 0.3847$ nm,与实验结果^[14] ($a = b = 0.3641$ nm, $c = 0.3872$ nm) 符合很好. 这表明理论计算精确度较好,计算模型可靠.

H_2 分子解离能通过 DMol3 软件包计算得到. 自洽场最大允许收敛标准为 1.0×10^{-5} ,交换关联相互作用选用 GGA 下的 PW91 泛函^[15].

2.2. 计算模型

计算模型采用广泛用于各种表面计算的平板模型^[16-18]. 考虑到计算精度和计算效率,计算模型采用 $p(2 \times 2)$ 的 4 层 Li_3N 原子来模拟 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 表面. $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 晶面一侧放置一个 H_2 分子, H_2 分子的结构参数取实验值 0.0741 nm. 真空层厚度取 2 nm. 计算模型考虑了 H_2 分子在 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 面上可能的 6 种高对称性吸附位——N 顶位、N 桥位 (N-Li-N 中 Li 的顶位)、Li 顶位、Li 短桥位、Li 长桥位和穴位,分别如图 1 所示. 所有吸附位的 H_2 分子都以平行于 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 面的形式放置.

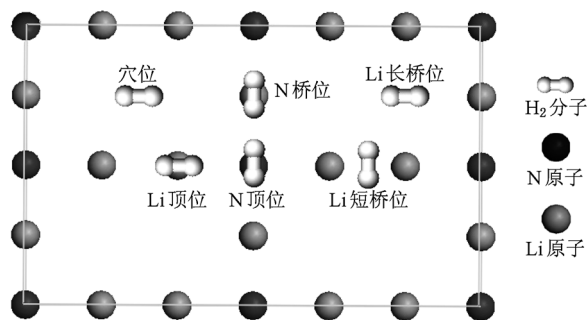


图 1 H_2 分子在 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 面初始位置的俯视图

3. 计算结果及讨论

3.1. $\text{Li}_3\text{N}(110)/\text{H}_2$ 吸附构型和吸附能

表 1 给出了 H_2 分子在 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 晶面各位置吸附的几何和能量参数的优化结果,其中 $r_{\text{H-H}}$ 为 H 原子之间的距离, $r_{\text{H-Li}}$ 为 H 原子与最近的 Li 原子之间的距离, $r_{\text{H-N}}$ 为 H 原子与最近的 N 原子之间的距离, E 为 H_2 分子解离能, E_{ads} 为吸附能. 吸附能定义为^[16]

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{clean}} + E_{\text{H}_2} - E_{\text{slab}/\text{H}_2}$$

其中 $E_{\text{slab}/\text{H}_2}$ 为吸附体系总能, E_{clean} 为清洁表面总能, E_{H_2} 为 H_2 分子总能. 根据定义,吸附能为正,吸附过程是放热过程,则吸附是稳定的;吸附能为负,吸附过程是吸热过程,则吸附是不稳定的.

表 1 $\text{H}_2/\text{Li}_3\text{N}(110)$ 体系优化后的几何和能量参数

| H_2 的 初始位置 | $r_{\text{H-H}}/\text{nm}$ | $r_{\text{H-Li}}/\text{nm}$ | $r_{\text{H-N}}/\text{nm}$ | E_{ads}/eV | E/eV |
|------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|
| 游离 H_2 | 0.0752 | — | — | — | 4.493 |
| N 顶位 | 0.1513 | 0.1802 | 0.1056 | -0.287 | 1.470 |
| N 桥位 | 0.3389 | 0.2173 | 0.1040 | 1.689 | -2.139 |
| Li 顶位 | 0.0759 | 0.2406 | 0.3035 | 0.195 | 4.491 |
| Li 短桥位 | 0.0767 | 0.2171 | 0.3688 | 0.298 | 4.488 |
| Li 长桥位 | 0.0770 | 0.2311 | 0.3241 | 0.212 | 4.485 |
| 穴位 | 0.0766 | 0.2488 | 0.3658 | 0.250 | 4.488 |

从表 1 可知,除了 N 桥位和 N 顶位的其他位置的吸附方式,两个 H 原子之间的距离和 H_2 分子的解离能较游离 H_2 分子变化都很小,且吸附能也均小于 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (一个 H_2 分子的吸附能为 0.415

eV),都为物理吸附^[17].为了提高计算精度,对N桥位和N顶位这两种吸附方式,计算模型采用 $p(2 \times 2)$ 的7层原子来模拟 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 表面重新进行了计算,所得结果如表2所列.

表2 $\text{H}_2/\text{Li}_3\text{N}(110)$ (7层 Li_3N 原子)体系优化后的几何和能量参数

| H_2 的 初始位置 | $r_{\text{H-H}}/\text{nm}$ | $r_{\text{H-Li}}/\text{nm}$ | $r_{\text{H-N}}/\text{nm}$ | E_{ads}/eV | E/eV |
|------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|
| N 顶位 | 0.1487 | 0.1777 | 0.1048 | -0.198 | 1.576 |
| N 桥位 | 0.3382 | 0.2171 | 0.1041 | 1.909 | -2.136 |

从表2可知,N桥位的吸附能明显大于0.415 eV,表明这种吸附为强化学吸附^[17].几何优化结构显示,H原子最终趋于N原子的顶位,与N原子一起形成-NH基(图2),且 $r_{\text{H-N}}$ 为0.1041 nm,与Jin等^[12]采用基于密度泛函理论的DMol3程序模块得到的H原子在N顶位吸附时最稳定的结论以及给出的键长 $r_{\text{H-N}} = 0.105 \text{ nm}$ 相符合,与Tsumuraya等^[19]采用全势线性缀加平面波方法计算得到 Li_2NH 的 $r_{\text{H-N}} = 0.104 \text{ nm}$ 的结果基本相同,与 Li_2NH 晶体中 $r_{\text{H-N}}$ 的实验值^[20](0.0977 nm)也比较接近.同时,N桥位吸附方式中两H原子之间的距离为0.3382 nm, H_2 分子的解离能已成负值(-2.136 eV),可见 H_2 分子已经完全解离.对于N顶位吸附方式,几何优化结束后形成-NH₂基(图3),但吸附能为负值(此吸附为吸热反应),因此这种吸附方式不稳定,可见 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 面和 H_2 反应不易直接生成 LiNH_2 .而文献[12]认为, H_2 分子在 $\text{Li}_3\text{N}(001)$ 面的所有吸附均为物理吸附.

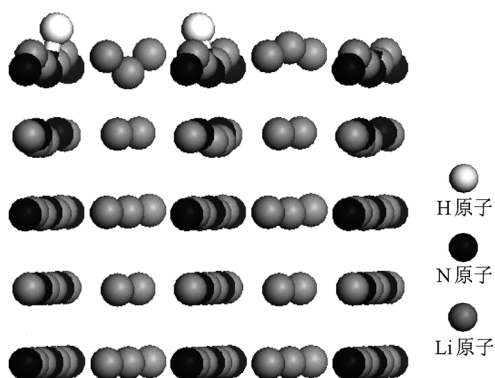


图2 H_2 分子在 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 面N桥位优化后的结构

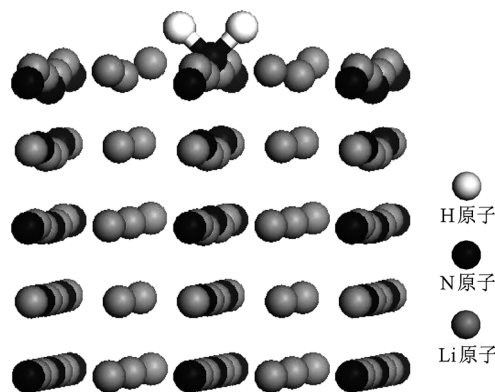


图3 H_2 分子在 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 面N顶位优化后的结构

3.2. $\text{Li}_3\text{N}(110)/\text{H}_2$ 吸附体系的 Mulliken 电荷布居分析

H_2 分子在 Li_3N 表面吸附,必然伴随着原子间的电荷转移和表面电子结构的变化.因此,根据 H_2 分子吸附前后 Li_3N 表面的Mulliken电荷布居,可以得出 H_2 分子与 Li_3N 表面相互作用的信息.计算表明, H_2 分子在N桥位吸附时最稳定,因此进一步研究了 H_2 分子在N桥位吸附前后的电荷布居数.

表3 H_2 分子在N桥位吸附前后的电荷布居数

| 原子层 | 原子 | 吸附前 | 吸附后 |
|-----|----|-------|-------|
| | H | | 0.13 |
| | H | | 0.13 |
| 第一层 | N | -1.03 | -1.12 |
| | Li | 0.56 | 0.56 |
| | Li | 0.23 | 0.24 |
| 第二层 | N | -0.99 | -0.99 |
| | Li | 0.42 | 0.43 |
| | Li | 0.30 | 0.30 |
| 第三层 | N | -0.99 | -0.98 |
| | Li | 0.52 | 0.47 |
| | Li | 0.20 | 0.23 |
| 第四层 | N | -0.98 | -0.98 |
| | Li | 0.52 | 0.51 |
| | Li | 0.27 | 0.26 |
| 第五层 | N | -0.98 | -0.98 |
| | Li | 0.51 | 0.50 |
| | Li | 0.21 | 0.22 |
| 第六层 | N | -1.02 | -1.01 |
| | Li | 0.42 | 0.41 |
| | Li | 0.25 | 0.26 |
| 第七层 | N | -0.96 | -0.96 |
| | Li | 0.55 | 0.55 |
| | Li | 0.25 | 0.26 |

表3列出了H₂分子在N桥位吸附前后的电荷布居数. 从表3可知,第一层N原子的电荷变化较大,Li原子的电荷变化较小;第二层至第七层原子的电荷基本没有变化. 这表明H₂分子主要与第一层N原子相互作用,同时也说明采用7层Li₃N原子层晶体来模拟H₂/Li₃N(110)体系是可以满足计算要求的. H₂分子在Li₃N(110)面吸附后, Li₃N(110)面得到电子带负电(-0.26),即表面电势降低、功函数减小,从而使Li₃N更活泼,也更易于发生化学反应.

3.3. Li₃N(110)/H₂ 吸附体系的态密度分析

H₂分子在N桥位吸附时最稳定,因此讨论了其在N桥位吸附前后的态密度. 图4给出了H₂分子在N桥位解离吸附后, Li₃N(110)/H₂ 吸附体系的态密度,图中以费米能级E_F作为能量零点. 为了对比说明,图5给出了纯Li₃N(110)晶面和游离H₂分子的态密度. 由此可以看出: 吸附前Li₃N(110)晶面的价带在-2.5—0 eV能量区间,主要是Li 2s, 2p和N 2p轨道的贡献;导带在1.0—3.0 eV能量区

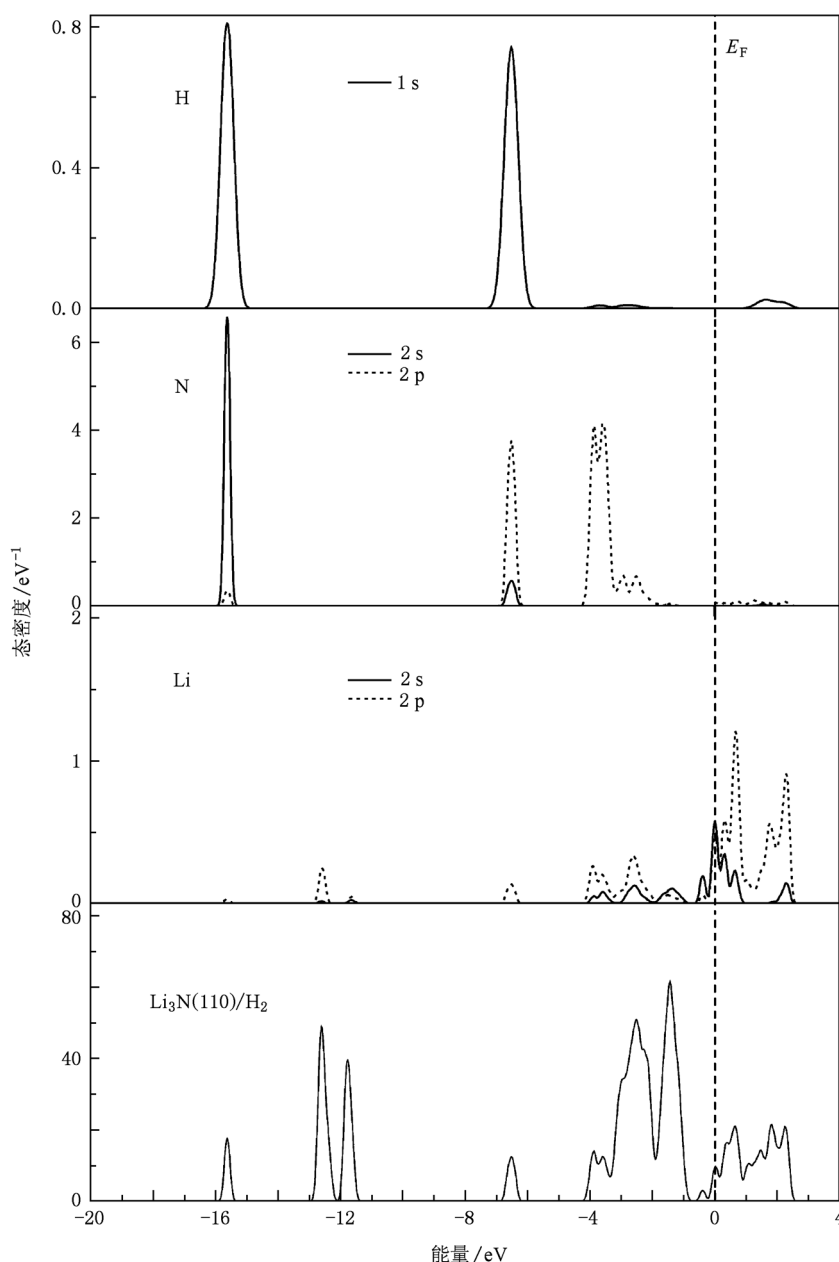


图4 Li₃N(110)/H₂ 体系的态密度

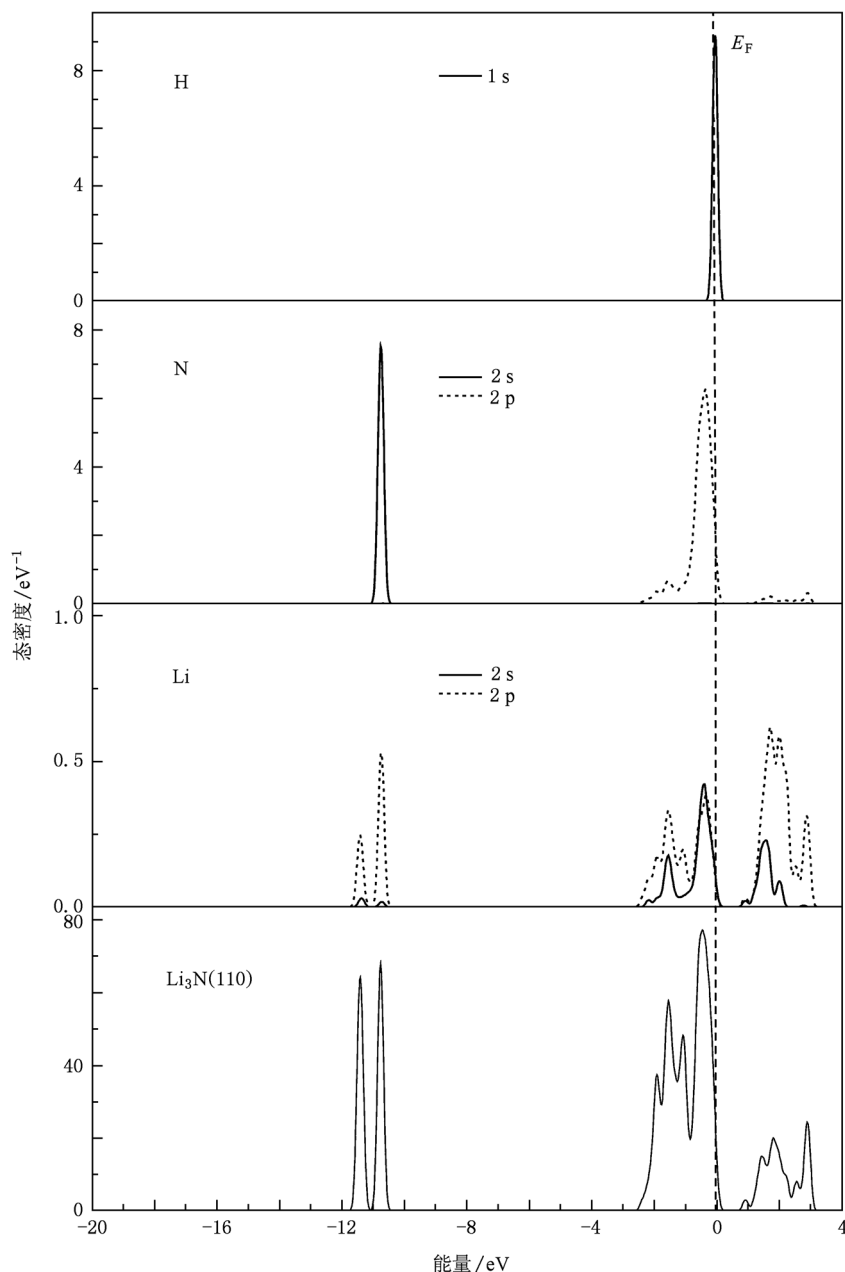


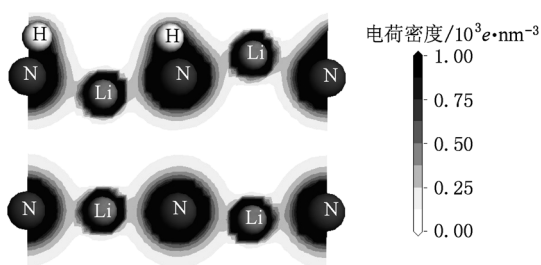
图5 纯 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 晶面和游离 H_2 分子的态密度

间,主要是 Li 2s,2p 轨道的贡献. 吸附后的价带在 $-4.0 \sim -1.0$ eV 能量区间,主要是 Li 2s,2p 和 N 2p 轨道的贡献;导带在 $0 \sim 2.5$ eV 能量区间,主要是 Li 2s 和 Li 2p 轨道的贡献. 吸附后价带和导带都向深能级处移动,可见 H_2 分子与 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 面存在相互作用;H 1s 轨道和 N 2p 轨道有显著的分裂展宽,说明 H_2 分子与 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 面的作用主要源于表层 N 原子与 H 原子之间的作用. 吸附后的 H 原子的态密度已经高度离散化,这说明 H_2 分子已经分解. H 1s 轨道与 N 2s,2p 轨道重叠,且共振明显,显

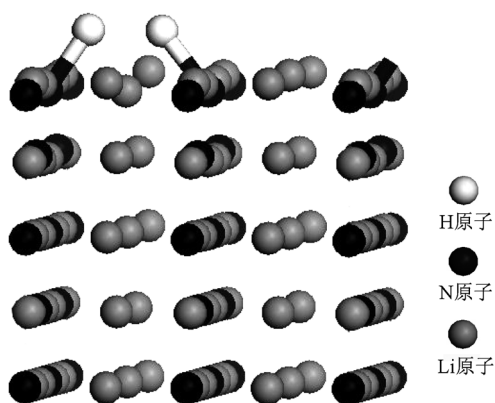
示出强共价性. 电荷密度分析(图6)也显示出这一特征,由此可知,N 与 H 之间形成共价键.

3.4. 解离过渡态和解离能垒

H_2 分子与 Li_3N 发生反应的前提是 H_2 分子解离为两个 H 原子. 计算表明, H_2 分子在 N 桥位吸附时最稳定且 H—H 键被解离,因此研究了其解离过程. 利用线性协同变换(linear synchronous transit)与二次协同变换(quadratic synchronous transit)相结合的方法研究了 H_2 分子在 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 面解离过程

图6 H_2 分子在 N 桥位吸附后的电荷密度分布

的过渡态^[21]. 终态结构为 H_2 分子在 $Li_3N(110)$ 面 N 桥位解离后的结构, 初态结构为 H_2 分子置于 $Li_3N(110)$ 面 N 桥位的初始结构. 搜索得到的过渡态如图 7 所示, 过渡态中 H—N 键长分别为 0.1816

图7 $Li_3N(110)$ 面上 H_2 分子解离过程中的过渡态

和 0.1763 nm, 两个 H 原子之间的距离为 0.1744 nm, H—H 键的解离能为 0.5912 eV, 说明 H—H 键被削弱. 通过 Mulliken 电荷布居分析可知, 此时 H_2 分子的总电荷为 -0.22, 说明在过渡态结构中有较多的电子从 Li_3N 表面转移到 H_2 分子中, 使得 H—H 键得到活化, 易于断裂分解为两个 H 原子. 由初态和过渡态的能差计算得到的解离能垒为 1.63 eV, 说明 H_2 分子的解离需要一定的热激活条件.

4. 结 论

采用第一性原理方法研究了 H_2 分子在 $Li_3N(110)$ 晶面的表面吸附. 结果表明: 吸附的最稳定结构是 H_2 分子初始位置在 N 桥位, 几何优化结果显示, 最终 H 原子分别趋于两个 N 原子的顶位, 形成两个—NH 基, 此时吸附能为 1.909 eV, 属于强化学吸附. H_2 分子与 Li_3N 表面的相互作用主要源于 H 1s 轨道与 Li_3N 表层 N 原子的 2s, 2p 轨道重叠杂化的贡献, 且 N—H 键为共价键, 其键长为 0.1041 nm. H_2 分子解离能为 -2.136 eV, H_2 分子被完全分解, 其解离能垒为 1.63 eV, 表明在一定热激活条件下 H_2 分子在 $Li_3N(110)$ 表面会发生离解吸附. 对于 N 顶位吸附方式, 几何优化结束后形成—NH₂ 基, 但吸附能为负值, 因此这种吸附方式不稳定, 可见 $Li_3N(110)$ 面和 H_2 反应不易直接生成 $LiNH_2$.

- [1] Chen P, Xiong Z T, Luo J Z, Lin J Y, Tan K L 2002 *Nature* **420** 302
- [2] Hino S, Ichikawa T, Leng H Y, Fujii H 2005 *J. Alloys Compd.* **398** 62
- [3] Chen Y, Wu C Z, Wang P, Cheng H M 2006 *Int. J. Hydrogen Ener.* **31** 1236
- [4] Liu Y F, Hu J J, Xiong Z T, Wu G T, Chen P, Murata K J, Sakata K 2007 *J. Alloys Compd.* **432** 298
- [5] Okamoto K, Tokoyoda K, Ichikawa T, Fujii H 2007 *J. Alloys Compd.* **432** 289
- [6] Ichikawa T, Isobe S, Hanada N, Fujii H 2004 *J. Alloys Compd.* **365** 271
- [7] Isobe S, Ichikawa T, Hanada N, Leng H Y, Fichtner M, Fuhr O, Fujii H 2005 *J. Alloys Compd.* **404—406** 439
- [8] Yao J H, Shang C, Aguey-Zinsou K F, Guo Z X 2007 *J. Alloys Compd.* **432** 277
- [9] Novák P, Wagner F R 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **272** e269
- [10] Sarnthein J, Schwarz K, Blöchl P E 1996 *Phys. Rev. B* **53** 9084
- [11] 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]
- [12] Jin H M, Luo J Z, Wu P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 084101
- [13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [14] Schulz H, Schwarz K 1978 *Acta Crystallograp. A* **34** 999
- [15] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [16] Luo W H, Meng D Q, Li G, Chen H C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 160 (in Chinese) [罗文华、蒙大桥、李赣、陈虎翅 2008 物理学报 **57** 160]
- [17] Meng D Q, Luo W H, Li G, Chen H C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8224 (in Chinese) [蒙大桥、罗文华、李赣、陈虎翅 2009 物理学报 **58** 8224]
- [18] Zhao W, Wang J D, Liu F B, Chen D R 2009 *Acta Phys. Sin.*

- 58 3352 (in Chinese) [赵巍、汪家道、刘峰斌、陈大融 2009 物理学报 58 3352]
- [19] Tsumuraya T, Shishidout T, Oguchi T 2007 *J. Alloys Compd.* **446—447** 323
- [20] Balogh M P, Jones C Y, Herbst J F, Hector L G Jr, Kundrat M 2006 *J. Alloys Compd.* **420** 326
- [21] Liu Y X, Zheng D S, Zhang Y, Jiang L, Li G X, Guo J 2008 *Chin. J. Nonferr. Metal.* **18** 1692 (in Chinese) [刘奕新、郑定山、张怡、蒋龙、黎光旭、郭进 2008 中国有色金属学报 **18** 1692]

First principles study of H₂ molecule adsorption on Li₃N(110) surfaces *

Chen Yu-Hong^{1)2)†} Du Rui¹⁾²⁾ Zhang Zhi-Long²⁾ Wang Wei-Chao²⁾
Zhang Cai-Rong¹⁾²⁾ Kang Long¹⁾ Luo Yong-Chun¹⁾

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

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

(Received 16 July 2010; revised manuscript received 14 November 2010)

Abstract

The adsorption of H₂ on a Li₃N(110) crystal surface is studied by first principles. Preferred adsorption sites, adsorption energy, dissociation energy and electronic structure of the H₂/Li₃N(110) systems are calculated separately. It is found that H₂ is adsorbed on the N bridge site more favorably than on the other sites, while two —NH radicles are formed on the Li₃N(110) crystal surface. The calculated adsorption energy on the N bridge site is 1.909 eV, belonging to a strong chemical adsorption. The interaction between H₂ and Li₃N(110) surface is due mainly to the overlapping among H 1s, N 2s and N 2p states, through which covalent bonds are formed between N and H atoms. An activation barrier of 1.63 eV is found for the dissociation of H₂ molecule in N bridge configuration, which indicates that the dissociative adsorption of H₂ on Li₃N(110) surface is favorable under the certain heat activation condition; —NH₂ radicle is formed after the optimization of H₂ adsorbed on the N top site. The adsorption energy on the N top site is negative. In other words, this adsorption is unstable. So it is concluded that it is not easy to produce the LiNH₂ between Li₃N(110) face and H₂ directly.

Keywords: first principles, Li₃N(110), H₂, adsorption and dissociation

PACS: 68.43.-h, 63.20.dk

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10547007) and the Foundation for the Doctor of Lanzhou University of Technology, China (Grant No. BS10200901).

† E-mail: chenyh@lut.cn