

(Ca₃N₂)_n (n = 1—4) 团簇结构与性质 的密度泛函理论研究*

陈玉红^{1)†} 康 龙²⁾ 张材荣¹⁾ 罗永春²⁾ 元丽华¹⁾ 李延龙¹⁾

1) 兰州理工大学物理系, 兰州 730050)

2) 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)

(2008 年 1 月 12 日收到, 2008 年 2 月 3 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 (Ca₃N₂)_n (n = 1—4) 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、电荷特性和稳定性等进行了理论分析. 结果表明 (Ca₃N₂)_n (n = 1—4) 团簇最稳定构型中 N 原子为 3—5 配位, Ca—N 键长为 0.231—0.251 nm, Ca—Ca 键长为 0.295—0.358 nm; N 原子的自然电荷在 -1.553e—-2.241e 之间, Ca 原子的自然电荷在 1.035e—1.445e 之间, Ca 和 N 原子间相互作用呈现较强的离子性. Ca₃N₂ 和 (Ca₃N₂)₃ 团簇有相对较高的动力学稳定性.

关键词: (Ca₃N₂)_n (n = 1—4) 团簇, 密度泛函理论, 结构与性质

PACC: 3640B, 7115M

1. 引 言

Ca₃N₂ 是合成耐磨、耐腐蚀、耐高温和高硬度、高热导氮化物新材料(如 BN)的常用催化剂^[1,2], 同时也是近几年被广泛关注的 M-N-H (M 是指 I-IV 族和一些过渡族金属)系^[3]储氢系列材料之一. 目前对 Ca₃N₂ 主要集中在催化作用^[4,5]和储放氢性能^[6,7]的实验研究方面, 而对 Ca₃N₂ 晶体的几何结构和电子结构研究较少. Anton 等^[8]从实验上对 Ca₃N₂ 晶体的晶格参数、红外和拉曼光谱等进行了测定. Mokhtari 等^[9]用 WIEN2k 程序的 FP-LAPW 方法计算了 Ca₃N₂ 晶体的电子结构和几何结构, 得到了其晶格参数、体模量、结合能、键结构和态密度等. 用 DFT (PW-GGA)和 DFT(EV-GGA)方法计算的间接能隙值分别为 1.13 和 1.82 eV; Orhan 等^[10]分别用 VASP 和 WIEN97 对 Ca₃N₂ 晶体的几何结构进行优化, 得到了其晶胞参数和原子占位, 计算的能隙值分别为 1.17 和 1.26 eV. Imai 等^[11]用第一性原理计算了 Ca₃N₂ 晶

体的电子结构, 认为 Ca₃N₂ 是半导体, 能隙约为 1.2 eV. 而 Reckeweg 等^[12]在 2003 年用反射系数法测得 Ca₃N₂ 晶体的能隙实验值为 1.55 eV. 可见, 不同方法计算 Ca₃N₂ 晶体的能隙值(1.13—1.82 eV)存在较大差异, 而且其催化机制和储氢机理也不清楚, 说明 Ca₃N₂ 的诸多问题仍有待进一步研究. 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^[13—16], 而 Ca₃N₂ 团簇的研究未见报道. 本文用密度泛函理论的 B3LYP/6-31G* 方法对 (Ca₃N₂)_n (n = 1—4) 团簇的结构与性质进行了探讨.

2. 研究方法

Ca₃N₂ 是立方反方铁锰矿结构, 空间群为 Ia $\bar{3}$ ^[8,17]. 根据 Ca₃N₂ 晶体的结构特性, 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

* 国家自然科学基金(批准号: 10547007 和 10647006), 甘肃省自然科学基金(批准号: 3ZS062-B25-022)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.

† E-mail: chenyh@lut.cn

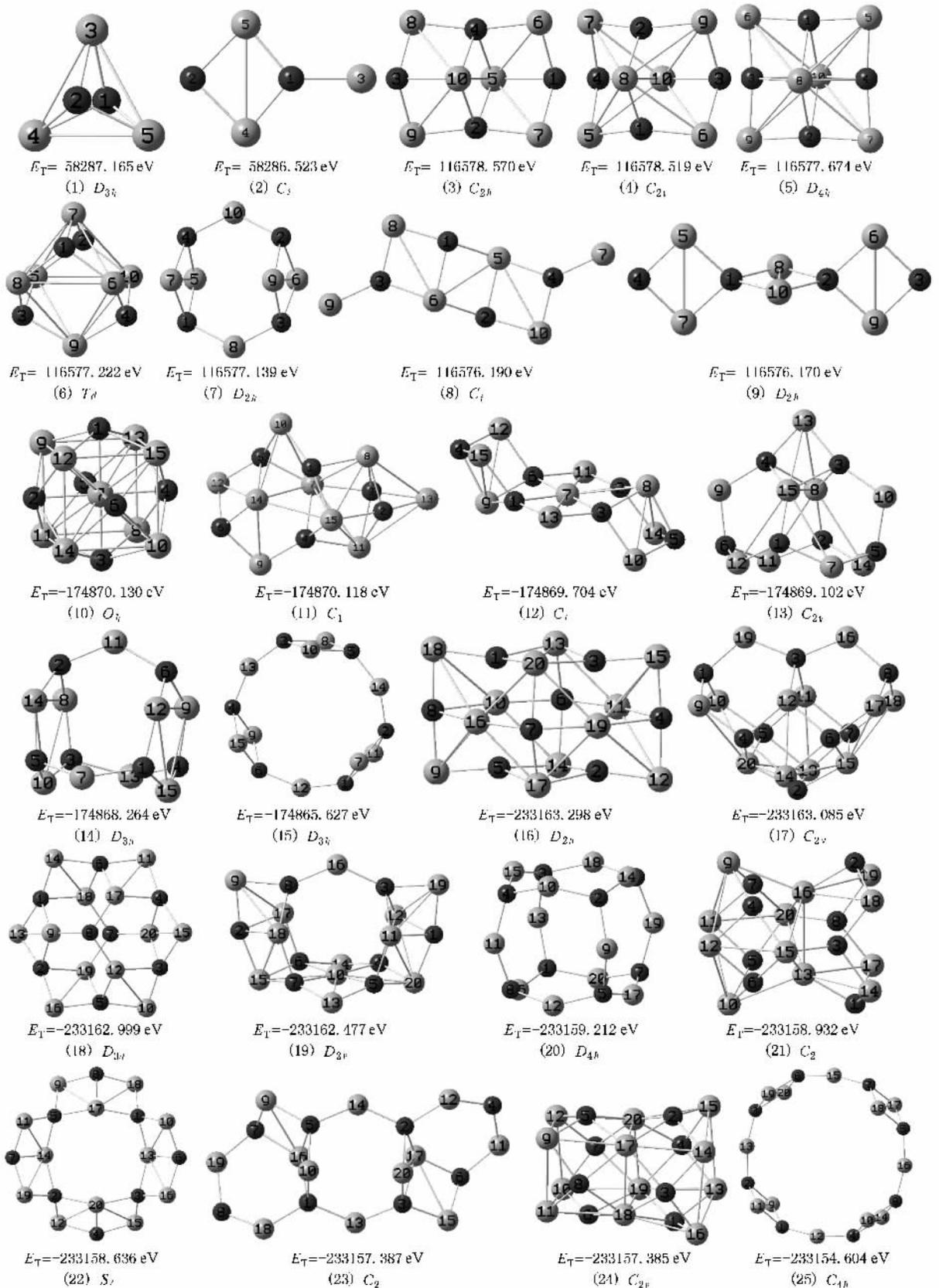


图 1 $(Ca_3N_2)_n$ ($n = 1-4$) 团簇的几何结构、对称性和总能量 (\bullet Ca; \circ N)

$(\text{Ca}_3\text{N}_2)_n$ ($n=1-4$) 团簇的初始结构进行了优化. 同时对优化后得到的最稳定结构的振动特性、成键特性、电荷特性和稳定性等进行了计算.

3. 结果与讨论

3.1. 几何构型

$(\text{Ca}_3\text{N}_2)_n$ ($n=1-4$) 团簇尝试了多种初始结构, 选取自旋多重度 1, 3, 5 等多种情况进行了几何结构优化. 优化后的各种可能结构如图 1 所示. 图中同时还给出了团簇的总能量 (E_T) 和对称性.

Ca_3N_2 团簇优化后仅得到了 2 种稳定结构, 如图 1(1)(2) 所示. 构型 (1) 自旋多重度为 1, 构型 (2) 自旋多重度为 3. 最稳定结构 (1) 为三棱双锥结构, 其几何参数如表 1 所示.

$(\text{Ca}_3\text{N}_2)_2$ 团簇优化后得到了 7 种可能构型, 图 1 按总能量由低到高的顺序列出了构型 (3)–(9). 构型 (3)(4)(5) 均为四角形结构, 自旋多重度均为 3. 构型 (6) 为笼状结构, 自旋多重度为 1. 构型 (7) 为环状结构, (8) 接近平面结构, (9) 为链状结构, 自旋多重度均为 3. 以总能量为判据, 构型 (3) 最稳定, 其几何参数如表 1 所示.

$(\text{Ca}_3\text{N}_2)_3$ 团簇优化后得到了 6 种可能构型, 图 1 按总能量由低到高的顺序列出了构型 (10)–(15). 构型 (10) 自旋多重度为 3, 其余构型自旋多重度均为 1. 构型 (10) 为 Ca, N 原子相间形成的密堆结构, (11) 为构型 (1) 和 (3) 相连形成的, (12) 为椅形结构, (13) 和 (14) 为塔形笼状结构, (15) 为环状结构. 以总能量为判据, 构型 (10) 最稳定, 其几何参数如表 1 所示.

$(\text{Ca}_3\text{N}_2)_4$ 团簇优化后得到了 10 种可能构型, 图 1 按总能量由低到高的顺序列出了构型 (16)–(25). 构型 (16)–(19) 自旋多重度为 3, (20)–(25) 自旋多重度为 1. 构型 (16)–(20) 均为笼状结构, (21) 和 (24) 为管状结构, (25) 为环状结构. 以总能量为判据, 笼状构型 (16) 最稳定, 其几何参数如表 1 所示.

对优化后 $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_n$ ($n=1-4$) 团簇的结构分析表明, 团簇最稳定结构主要由 2 个 Ca 原子和 1 个 N 原子形成的三角形组成, 而 Ca_3N_2 晶体^[8, 17] 也是由该三角形结构单元组成的. 同时, Ca_3N_2 晶体^[8, 17] 结构是由 Ca, N 原子层相间形成的接近密堆的结构,

但是 N 原子层中存在一半原子的缺位, 形成空腔; 这与计算得到的 $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_3$ 团簇最稳定的密堆结构、 $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_4$ 团簇最稳定的笼状结构 (与晶体结构空腔部分非常相似), 以及计算结果中存在较多的笼状结构相对应. 团簇最稳定构型中 N 原子主要为 3–5 配位, Ca–N 键长为 0.231–0.251 nm, Ca–Ca 键长为 0.295–0.358 nm; 与文献中 Ca_3N_2 晶体的计算结果 Ca–N 键长为 0.2459–0.2474 nm^[9] 和 0.2449–0.2470 nm^[10] 以及实验数据 Ca–Ca 间距 0.3158–0.3352 nm^[17], Ca–N 间距 0.2440–0.2493 nm^[8] 和 0.2451–0.2483 nm^[17] 基本符合.

表 1 $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_n$ ($n=1-4$) 团簇最稳定结构的几何参数

| 团簇 | 结构 | 对称性 | 键长/nm | 键角(°) |
|-----------------------------|------|----------|------------|--------------------|
| Ca_3N_2 | (1) | D_{3h} | $R(1,3)$ | $A(1,3,2)$ 53.0 |
| | | | $R(3,4)$ | 0.358 |
| $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_2$ | (3) | C_{2h} | $R(1,5)$ | $A(6,1,7)$ 122.7 |
| | | | $R(2,5)$ | 0.244 |
| | | | $R(2,7)$ | 0.232 |
| | | | $R(1,6)$ | 0.238 |
| | | | $R(3,10)$ | 0.246 |
| | | | $R(5,6)$ | 0.333 |
| | | | $R(5,10)$ | 0.344 |
| $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_3$ | (10) | O_h | $R(1,7)$ | $A(9,1,15)$ 146.8 |
| | | | $R(1,9)$ | 0.251 |
| | | | $R(7,8)$ | 0.295 |
| | | | $R(8,10)$ | 0.341 |
| $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_4$ | (16) | D_{2h} | $R(1,13)$ | $A(13,1,18)$ 135.6 |
| | | | $R(1,18)$ | 0.238 |
| | | | $R(4,11)$ | 0.248 |
| | | | $R(4,12)$ | 0.234 |
| | | | $R(6,10)$ | 0.250 |
| | | | $R(10,13)$ | 0.333 |
| | | | $R(10,16)$ | 0.308 |
| | | | $R(9,10)$ | 0.334 |
| | | | $R(13,20)$ | 0.317 |

3.2. $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_n$ ($n=1-4$) 团簇的振动光谱

用 B3LYP 方法在 6-31G* 水平上对 $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_n$ ($n=1-4$) 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. 表 2 列出了 $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_n$ ($n=1-4$) 团簇最稳定构型的最小振动频率, 以及红外和拉曼光谱振动强度最大值对应的振动频率. 最小振动频

表 2 (Ca₃N₂)_n(n=1—4)团簇最稳定结构的振动光谱和谐振频率

| 团簇 | 结构 | 频率 /cm ⁻¹ | IR | Raman |
|--|------|-------------------------|-----------|-----------------------|
| | | | (km/mole) | (Å ⁴ /AMU) |
| Ca ₃ N ₂ | (1) | 117.02 | 4.85 | 479.16 |
| | | 482.99 | 0.66 | 819.65 |
| | | 496.52 | 68.76 | 90.31 |
| (Ca ₃ N ₂) ₂ | (3) | 77.58 | 7.45 | 0 |
| | | 348.52 | 89.91 | 0 |
| | | 577.69 | 0 | 2312.76 |
| (Ca ₃ N ₂) ₃ | (10) | 99.67 | 0 | 0 |
| | | 395.52 | 203.15 | 0 |
| | | 398.43 | 0 | 4899.60 |
| (Ca ₃ N ₂) ₄ | (16) | 74.92 | 0 | 0 |
| | | 298.28 | 0 | 3532.97 |
| | | 381.42 | 91.00 | 0 |

率可以反映所得结构是否存在虚频,强度最大值对应的振动频率可以反映光谱中最强吸收峰的位置.从表 2 可知,不同尺寸团簇的振动模式存在较大差

表 3 (Ca₃N₂)_n(n=1—4)团簇最稳定结构中各原子的电荷

| 团簇 | 结构 | 原子自然电荷/e | | | |
|--|------|-------------|-------------|-------------|--|
| | | N | Ca | Ca | Ca |
| Ca ₃ N ₂ a | (1) | N :- 1.553 | Ca :1.035 | | |
| (Ca ₃ N ₂) ₂ | (3) | 1N :- 1.582 | 2N :- 2.155 | 5Ca :1.211 | 6Ca :1.263 |
| (Ca ₃ N ₂) ₃ | (10) | N :- 2.070 | 7Ca :1.248 | 8Ca :1.397 | |
| (Ca ₃ N ₂) ₄ | (16) | 1N :- 2.241 | N :- 2.058 | 3N :- 1.677 | 9Ca :1.223 10Ca :1.455 13Ca :1.430 |

3.4. (Ca₃N₂)_n(n=1—4)团簇的动力学稳定性

动力学稳定性是描述体系的激发、反应等与电子有关的动力学行为的物理量,主要取决于与电子结构有关的量,如团簇的电离势(VIE),能隙(E_g),结合能(E_{BT}),平均结合能(E_{av})和费米能级(E_F)等.本文用 B3LYP 方法在 6-31G* 水平上对 (Ca₃N₂)_n(n=1—4)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

$$VIE = E_{(Ca_3N_2)_n} - E_{(Ca_3N_2)_n^+}, \quad (1)$$

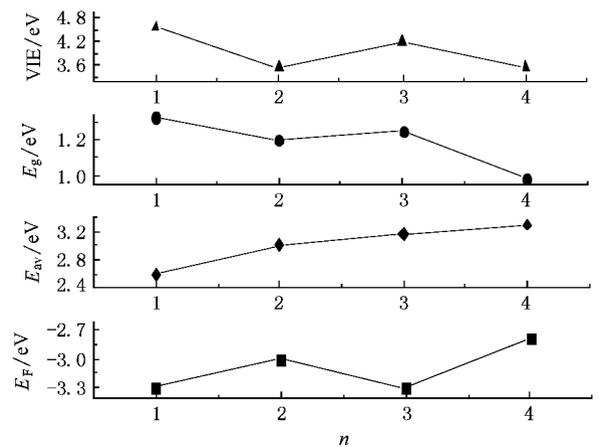
$$E_g = E(HOMO) - E(LUMO), \quad (2)$$

式中, $E_{(Ca_3N_2)_n}$ 为 (Ca₃N₂)_n 团簇的总能量, $E_{(Ca_3N_2)_n^+}$ 为阳离子团簇 (Ca₃N₂)_n⁺ 的总能量, $E(HOMO)$ 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全部原子能量之差, E_{av} 为总结合能除

以原子数.计算得到的 (Ca₃N₂)_n(n=1—4)团簇能隙值为 0.979—1.325 eV,与文献晶体中能隙的计算值和实验值 1.13—1.82 eV^[9—12] 基本一致.这种一致性

3.3. (Ca₃N₂)_n(n=1—4)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 (Ca₃N₂)_n(n=1—4)团簇最稳定结构的自然电荷进行了分析.表 3 给出了 (Ca₃N₂)_n(n=1—4)团簇最稳定结构中各原子上的净电荷分布.可以看出,在 Ca 和 N 相互作用形成团簇的过程中,原子间的电荷大量转移,这种电荷转移的作用使得团簇中 N 原子呈负电性, Ca 原子显正电性. N 原子的自然电荷在 -1.553e—-2.241e 之间, Ca 原子的自然电荷在 1.035e—1.455e 之间.说明 (Ca₃N₂)_n(n=1—4)团簇中原子间相互作用呈现较强的离子性.

图 2 (Ca₃N₂)_n(n=1—4)团簇的 VIE, E_g , E_{av} 和 E_F 随团簇尺寸的变化

以原子数.计算得到的 (Ca₃N₂)_n(n=1—4)团簇能隙值为 0.979—1.325 eV,与文献晶体中能隙的计算值和实验值 1.13—1.82 eV^[9—12] 基本一致.这种一致性

可能是由于团簇和晶体结构的相似性造成的。 $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_n$ ($n = 1-4$) 团簇的 VIE , E_g , E_{av} 和 E_F 随团簇尺寸的变化关系如图 2 所示。

由图 2 所示团簇的 VIE , E_g , E_{av} 和 E_F 的关系可以看出 $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_n$ ($n = 1-4$) 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。 Ca_3N_2 和 $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_3$ 团簇有相对较大的电离势和能隙, 以及相对较低的费米能级, 表明其具有相对较高的动力学稳定性。图中平均结合能 (E_{av}) 逐渐增加, 并有趋于一个特定值的倾向, 这是由于随着原子数的增加, 原子之间成键趋于饱和, 团簇结构将趋近晶体结构。

4. 结 论

1. 计算得到的 $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_n$ ($n = 1-4$) 团簇最稳定构型中 N 原子主要为 3—5 配位, Ca—N 键长为 0.231—0.251 nm, Ca—Ca 键长为 0.295—0.358 nm。

2. 在 Ca 和 N 相互作用形成团簇的过程中, Ca 原子向 N 原子有较大的电荷转移, 使 Ca, N 原子间相互作用呈现较强的离子性。

3. Ca_3N_2 和 $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_3$ 团簇有相对较高的动力学稳定性。

感谢甘肃省超级计算中心提供计算条件。

[1] Lorenz H, Kuhne U, Hohlfeld C, Flegel K 1988 *J. Mater. Sci. Lett.* **7** 23
 [2] Bolozhenko G, Loriers-Susse C, Loriers J 1993 *J. Mater. Sci.* **28** 1834
 [3] Chen P, Xiong Z, Luo J, Lin J, Tan K L 2002 *Nature* **420** 302
 [4] Bocquillon G, Loriers-Susse C, Loriers J 1993 *J. Mater. Sci.* **28** 3547
 [5] Xu X W, Li Y P, Zhao H M, Fan H L, Zhang Y J 2003 *Chinese Journal of High Pressure Physics* **17** 141 (in Chinese) [徐晓伟, 李玉萍, 赵红梅, 范慧俐, 张永杰 2003 高压物理学报 **17** 141]
 [6] Yuan W X, Li J, Wang G, Cheng A G, Zhao X 2006 *J. Cryst. Growth* **290** 621
 [7] Yoshitsugu K, Yasuaki K, Nobuko O 2006 *J. Power Sources* **159** 81
 [8] Anton M H, Linda C P 1998 *J. Solid State Chem.* **137** 33
 [9] Mokhtari A, Akbarzadeh H 2003 *Physica B* **337** 122
 [10] Orhan E, Jobic S, Brec R, Marchand R, Saillard J Y 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 2475

[11] Imai Y, Watanabe A 2006 *J. Mater. Sci.* **41** 2435
 [12] Reckeweg O, Lind C, Simon A, DiSalvo F J 2003 *Z. Naturforsch.* **58** 159
 [13] 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]
 [14] Zhao W J, Yang Z, Yan Y L, Lei X L, Ge G X, Wang Q L, Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2596 (in Chinese) [赵文杰, 杨 致, 闫玉丽, 雷雪玲, 葛桂贤, 王清林, 罗有华 2007 物理学报 **56** 2596]
 [15] Ge G X, Jing Q, Yang Z, Yan Y L, Lei X L, Zhao W J, Wang Q L, Luo Y H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4548 (in Chinese) [葛桂贤, 井 群, 杨 致, 闫玉丽, 雷雪玲, 赵文杰, 王清林, 罗有华 2006 物理学报 **55** 4548]
 [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] Reckeweg O, DiSalvo F J 2001 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627** 371

Density functional theory study on the structures and properties of $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_n$ ($n = 1-4$) clusters^{*}

Chen Yu-Hong^{1,2)†} Kang Long²⁾ Zhang Cai-Rong¹⁾ Luo Yong-Chun²⁾
Yuan Li-Hua¹⁾ Li Yan-Long¹⁾

¹⁾ Department of Physics, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

²⁾ State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

(Received 12 January 2008 ; revised manuscript received 3 February 2008)

Abstract

Possible geometrical structures and relative stabilities of $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_n$ ($n = 1-4$) clusters are studied by using the hybrid density functional theory (B3LYP) with 6-31G^{*} basis sets. For the most stable isomers of $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_n$ ($n = 1-4$) clusters, the electronic structures, vibrational properties, bond properties, relative stabilities are analyzed. The following tendencies are revealed by the calculated results: the coordination number of N are usually 3-5. The bond lengths are about 0.231-0.251 nm for Ca-N and 0.295-0.358 nm for Ca-Ca. The population analysis suggests the average natural charges of N atoms are about $-1.553e$ - $-2.241e$ and those of Ca atoms about $1.035e$ - $1.445e$, the bonds between Ca and N are strongly ionic. The dynamic stability of Ca_3N_2 and $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_3$ clusters are higher than that of other clusters.

Keywords: $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_n$ ($n = 1-4$) clusters, density functional theory, structure and properties

PACC: 3640B, 7115M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10547007 and 10647006) and the Natural Science Foundation of Gansu Province, China (Grant No. 3ZS062-B25-022) and the Prominent Youth Foundation of LUT (Grant No. Q200317).

[†] E-mail: chenyh@lut.cn