

# LiNH<sub>2</sub> 的晶格动力学、介电性质和热力学性质第一性原理研究\*

李雪梅<sup>1)†</sup> 韩会磊<sup>2)</sup> 何光普<sup>1)</sup>

1) (乐山师范学院物理与电子工程学院, 乐山 614000)

2) (四川大学数学学院, 成都 610064)

(2010年9月27日收到; 2010年11月30日收到修改稿)

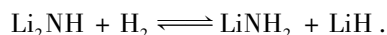
采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 在局域密度近似下采用线性响应的密度泛函微扰理论计算了 LiNH<sub>2</sub> 的晶格动力学、介电性质和热力学性质, 得到了布里渊区高对称方向上的声子色散曲线和相应的声子态密度, 分析了 LiNH<sub>2</sub> 的红外和拉曼活性声子频率, 同时给出它的介电张量和玻恩有效电荷张量. 研究表明, LiNH<sub>2</sub> 存在小的各向异性, 计算所得结果与实验值和其他理论值符合较好. 最后, 利用得到的声子态密度进一步预测了 LiNH<sub>2</sub> 的热力学性质.

**关键词:** 密度泛函理论, 晶格动力学, 热力学性质, 第一性原理计算

**PACS:** 71.20.-b, 05.70.Ce, 63.20.D-, 71.15.Mb

## 1. 引言

基于氢能源的利用和环境保护的要求, 寻找释氢温度低、储放氢量大的储氢材料是车载储氢技术研究的关键所在. 最近, Li-N-H 储氢材料因具有较高的储氢密度和较温和的释氢条件引起了人们的广泛关注. 据文献[1—6]报道, LiNH<sub>2</sub> 和 Li<sub>2</sub>NH 具有有效的可逆储放氢性能. 可逆储放氢反应方程式如下:



该反应式的总储氢量为 6.5wt%. 然而在实际的应用中存在很多问题, 比如释氢需要具备较高的反应温度. 了解这些材料的电子结构性质对于理解其储氢机理、研究储氢反应动力学具有重要意义, 也有益于改善现有储氢材料的储氢性能以及发展新的轻质储氢材料. 早在 1951 年, Juza 等<sup>[7]</sup>第一次用 X 射线衍射实验确定了 LiNH<sub>2</sub> 的晶体结构, 并在 1972 年再一次用中子衍射实验对其结构进行了研究<sup>[8]</sup>. 理论上用第一性原理方法对 LiNH<sub>2</sub> 晶体结构的研究已经很多<sup>[9—11]</sup>. 材料的晶格动力学性质对于理解

其光学拉曼活性和红外活性特征尤为重要, 实验和理论上对 LiNH<sub>2</sub> 的拉曼频率和红外频率的研究都非常少, 尤其是有关运用第一性原理计算 LiNH<sub>2</sub> 的声子色散关系、声子态密度和热力学性质方面的研究工作作者尚未见报道.

本文主要是利用密度泛函微扰理论研究 LiNH<sub>2</sub> 的晶格动力学性质和热力学性质, 得到布里渊区 (BZ) 中心  $\Gamma$  点的声子频率、声子色散曲线和相应的态密度, 给出了 LiNH<sub>2</sub> 介电张量和 Born 有效电荷张量, 最后在简谐近似内得到了 LiNH<sub>2</sub> 的热力学性质, 其中包括晶格振动对自由能的贡献  $F$ 、对内能的贡献  $E$  以及对熵  $S$  和定容热容  $C_V$  的贡献, 并与已有的实验及理论数据进行了系统的比较.

## 2. 计算方法

采用基于第一性原理计算的 ABINIT 程序包<sup>[12]</sup>. 该程序包基于有效的快速傅里叶变换算法来进行波函数实空间和倒易空间的变换, 使用基于势函数的共轭梯度算法来进行自洽计算<sup>[13, 14]</sup>. 本文在局域密度近似下, 采用 Teter 参数化 Ceperley-Alder

\* 四川省教育厅自然科学基金重点项目 (批准号: 10ZA030) 和乐山师范学院科研基金 (批准号: Z1019) 资助的课题.

† E-mail: lxmei8787@126.com

型交换关联势<sup>[15]</sup>; Li, N, H 参与计算的价电子分别为 Li 2s, N 2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>, H 1s, 选用 Troullier-Martins 模守恒赝势<sup>[16]</sup>; 电子波函数由平面波展开, 截断动能取为 816.36 eV. BZ 积分是在 4 × 4 × 4 的 Monkhorst-Pack 网格<sup>[17]</sup>上取样完成. 收敛测试表明, 这些参数给出了稳定的晶体结构.

在稳定结构的基础上, 我们利用线性响应的密度泛函微扰理论<sup>[18]</sup>计算离子的微小位移对基态产生的微扰. 求出微扰后的电子波函数及体系总能量, 又利用 Hellman-Feynman 定理求出离子所受的力及实空间的力常数, 再利用快速傅里叶变换方法可求出倒易空间的动力学矩阵、Born 有效电荷张量和介电张量<sup>[19]</sup>, 对计算中得到的动力学矩阵 (Hessian 矩阵) 进行对角化即可求出晶格振动的本征矢和本征频率. 晶格振动模式由群论中的商群理论并采用 LiNH<sub>2</sub> 所属空间群 *I*-4 的不可约表示进行分类, 类似的晶格振动模式归属方法在文献[20]中已有论述.

基于计算得到的声子振动谱和声子态密度, 我们在简谐近似内研究 LiNH<sub>2</sub> 的热力学性质. 晶格振动对自由能的贡献为

$$F = 3nNk_B T \int_0^{\omega_{\max}} \ln \left[ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right] g(\omega) d\omega.$$

熵 *S* 随温度 *T* 的变化可表示为

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left[ \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left( 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] g(\omega) d\omega.$$

定容热容 *C<sub>v</sub>* 随温度 *T* 的变化可表示为

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \operatorname{csch}^2 \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega.$$

这里 *k<sub>B</sub>* 为玻尔兹曼常数, *n* 为原胞中的原子数, *N* 为晶胞数,  $\omega$  为声子频率,  $\omega_{\max}$  为声子频率最大值, *g*( $\omega$ ) 为归一化声子态密度, 可表示为  $\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 1$ .

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. 晶体结构和模型

LiNH<sub>2</sub> 具有体心立方的结构, 其空间对称群为 *I*-4, 实验得到晶格参数为<sup>[8]</sup> *a* = *b* = 0.5037 nm, *c* = 1.0278 nm, 其晶胞结构如图 1 所示. 原胞内有 8 个原子, 其中 Li 原子分别占据 2*a*(0, 0, 0), 2*c*(0, 0.5, 0.25), 4*f*(0, 0.5, 0.0042) 位置; N 原子占据 8*g*(0.2284, 0.2452, 0.1148) 位置; 2 个 H 原子 (H(1) 和 H(2)) 都占据 8*g* 格位的 H(1)(0.23, 0.15, 0.17) 和 H(2)(0.31, 0.36, 0.11) 位置. 我们通过总能量最小化原理对 LiNH<sub>2</sub> 的晶格常数及原子内部坐标进行了优化, 优化的结果列于表 1. 从表 1 可以看出: 得到的晶格常数 *a* = 0.5157 nm, 比实验值偏大 1.5%; 晶格常数 *c* = 1.0524 nm, 与实验值比较接近. 2007 年, Tsumuraya 等<sup>[11]</sup> 利用全势能线性缀加平面波的方法计算得到 LiNH<sub>2</sub> 的晶格常数 *a* = *b* = 0.5048 nm, *c* = 1.02 nm. 这说明本文所采用的计算方法和参数选择是可靠的.

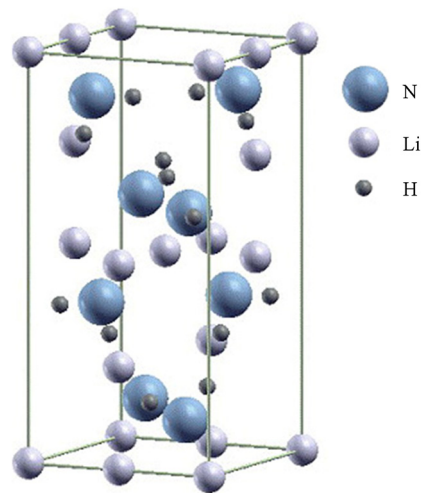


图 1 LiNH<sub>2</sub> 的晶体结构

表 1 LiNH<sub>2</sub> 的结构参数

<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	原子位置	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
0.5157(0.5037)	1.0524(1.0278)	Li(1)(2 <i>a</i> )	0	0	0
		Li(2)(2 <i>c</i> )	0	0.5	0.25
		Li(3)(4 <i>f</i> )	0	0.5	0.0018(0.0042)
		N(8 <i>g</i> )	0.2253(0.2284)	0.2480(0.2452)	0.1155(0.1148)
		H(1)(8 <i>g</i> )	0.2392(0.2260)	0.1337(0.1490)	0.1999(0.1720)
		H(2)(8 <i>g</i> )	0.3949(0.3080)	0.3603(0.3590)	0.1198(0.1140)

注: 括号内的晶格参数为文献[8]的实验值.

### 3.2. 能带结构

根据优化后的晶格常数,我们计算了 LiNH<sub>2</sub> 的能带结构,得到 BZ 中特殊格点间的电子能级分布,结果如图 2 所示. 由于费米能级  $E_F$  附近的电子结构对材料的性质起决定性作用,因此我们重点关注  $E_F$  附近的能带结构. 从能带结构图中可以看到在  $T = 0$  K 时 LiNH<sub>2</sub> 在费米能级有带隙,价带顶和导带底之间存在着 3.5 eV 的带隙,表现为非金属行为. 这一带隙值与文献 [21] 给出的理论计算结果 (3.2 eV) 一致,与实验得到的非金属行为也相符.

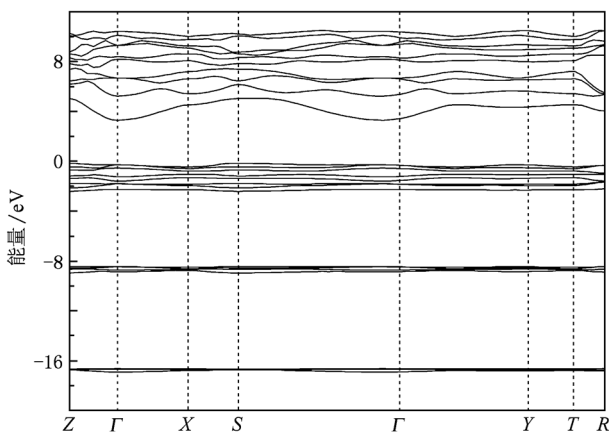


图 2 LiNH<sub>2</sub> 的能带结构

利用第一性原理研究 LiNH<sub>2</sub> 电子结构已经有较多的报道<sup>[8,21-25]</sup>, 大部分都是基于局域密度近似或者广义梯度近似,这些近似可以较为准确地描述材料的结构参数等基本性质,但是对于描述能隙大小等激发态性质就存在很大差异,因此需要采用基于激发态理论的第一性原理来计算 LiNH<sub>2</sub> 的能带及能隙. 目前较为理想的是采用 GW 方法对单粒子 Kohn-Sham 方程的能量本征值作自能修正<sup>[26]</sup>. 这也是本研究小组正在进行的研究工作.

### 3.3. 介电函数和晶格动力学性质

在研究 LiNH<sub>2</sub> 晶格动力学性质的同时,我们还计算了原子位移引起的极子与极子相互作用,由此得到 LiNH<sub>2</sub> 介电性质. LiNH<sub>2</sub> 中各原子的 Born 有效电荷张量可表示为

$$Z_{\text{Li}(1)}^* = \begin{pmatrix} 1.00 & 0.02 & 0.00 \\ -0.02 & 1.00 & 0.00 \\ 0.00 & 0.00 & 0.97 \end{pmatrix},$$

$$Z_{\text{Li}(2)}^* = \begin{pmatrix} 0.86 & -0.02 & 0.00 \\ 0.02 & 0.86 & 0.00 \\ 0.00 & 0.00 & 0.87 \end{pmatrix},$$

$$Z_{\text{Li}(3)}^* = \begin{pmatrix} 0.90 & 0.07 & 0.00 \\ 0.08 & 0.93 & 0.00 \\ 0.00 & 0.00 & 0.95 \end{pmatrix},$$

$$Z_{\text{N}}^* = \begin{pmatrix} -1.26 & 0.15 & 0.08 \\ 0.19 & -1.32 & -0.14 \\ 0.08 & -0.10 & -1.20 \end{pmatrix},$$

$$Z_{\text{H}(1)}^* = \begin{pmatrix} 0.08 & -0.11 & -0.08 \\ -0.12 & 0.17 & 0.00 \\ -0.08 & -0.01 & 0.21 \end{pmatrix},$$

$$Z_{\text{H}(2)}^* = \begin{pmatrix} 0.24 & 0.01 & -0.08 \\ -0.01 & 0.23 & -0.12 \\ -0.07 & -0.09 & 0.05 \end{pmatrix}.$$

由 LiNH<sub>2</sub> 体心四方结构对称性可知,介电张量

$$\epsilon_{\infty} = \begin{pmatrix} 2.93 & 0.00 & 0.00 \\ 0.00 & 2.93 & 0.00 \\ 0.00 & 0.00 & 2.83 \end{pmatrix}$$

是对角化的,由于  $\epsilon_{\infty,xx} = \epsilon_{\infty,yy} = 2.93$  和  $\epsilon_{\infty,zz} = 2.83$  的差值在 3% 以内,因此介电张量  $\epsilon_{\infty}$  存在的各向异性较小. Born 有效电荷张量有助于分析材料的成键特性,理论上它可以清楚地衡量元素的离子电荷属性,有一个精确的值. 对于 Li 原子, Born 有效电荷张量的对角化元素  $Z_{\text{Li}}^* = 0.86-1.00$ , 这些数值非常接近于 Li 的理想电荷值 +1, 并且非对角元素的绝对值较小,说明 Li 和基团 NH<sub>2</sub> 之间的相互作用主要是离子键. 此外,  $Z_{\text{H}}^*$  的对角元素的绝对值也较小,表明基团 [NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 中 N—H 键具有弱的离子性,而通常的观点认为 [NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 内部的 N—H 键完全是共价键.

为了更好地分析晶体的振动性质,图 3 给出了晶体 LiNH<sub>2</sub> 的声子色散曲线和声子态密度. 从图 3 可以看到计算结果没有出现负频,说明体系处于一个能量最低的状态. 从声子态密度可以明显看出,在 771—1423 cm<sup>-1</sup>, 1478—3024 cm<sup>-1</sup> 和 3025—3194 cm<sup>-1</sup> 处出现了三个声子禁带.

根据晶格振动理论,由于体心四方的 LiNH<sub>2</sub> 原胞内有 16 个原子,故有 48 个简正振动模,其中 3 个声学模和 45 个光学模. 通过施加声学模求和规则<sup>[23]</sup>可以使 3 个声学模的频率严格等于零而满足平移对称性要求. 根据群理论分析, LiNH<sub>2</sub> 在 BZ 中心  $\Gamma$  点的光学模的不可约表示为

$$\Gamma_{\text{opt}} = 10A + 11B + 24E.$$

这里  $A, B$  和  $E$  分别是晶格振动对称性的不可约表示, 其中  $B$  和  $E$  既显示红外活性又显示拉曼活性,  $A$  仅显示为拉曼活性.

表 2 为本文计算得到  $\text{LiNH}_2$  在 BZ 中心  $\Gamma$  点光学模的声子频率与文献[21]的理论计算结果比较可以看到两者存在一定误差. 需要注意的是, 我们的计算考虑了极子与极子的相互作用引起的红外活性横向光学模 (TO) 与纵向光学模 (LO) 分裂情况, 所得结果与文献[21]的计算结果相同. 分析它的本征矢量可以看到, 1400 和 3000  $\text{cm}^{-1}$  附近的本征模分别来源于内部 N—H 键的弯曲振动和  $[\text{NH}_2]^-$  阴离子的伸缩振动. 因为 N—H 键内存在很弱的离子特性, 所以 N—H 键的伸缩振动模的

TO 与 LO 分裂很小, 因此我们的计算结果是合理的. 光学模 LO 与 TO 分裂取决于高对称方向 (如  $\Gamma$  点) 的走向, 分裂的大小与所研究材料的 Born 有效电荷张量和介电张量有关. 用拉曼光谱仪<sup>[4]</sup>测得两者的结果分别为 3260 和 3320  $\text{cm}^{-1}$ . 最近红外光谱实验显示<sup>[24]</sup> 红外特征峰位于 3260 和 3315  $\text{cm}^{-1}$  处, 对应 N—H 键的伸缩振动模. 由此可知, 本文理论计算得到的 N—H 键的伸缩振动模的结果和这些实验值基本保持一致. 文献[27, 28]给出的  $\text{LiNH}_2$  晶体光谱中包含 1 个对称和 1 个反对称的 N—H 伸缩振动, 对称的 N—H 伸缩振动位于 3259  $\text{cm}^{-1}$  处, 反对称的 N—H 伸缩振动位于 3313  $\text{cm}^{-1}$  处, 而文献[29]给出了  $[\text{NH}_2]^-$  的基本振动频率为 3262  $\text{cm}^{-1}$ .

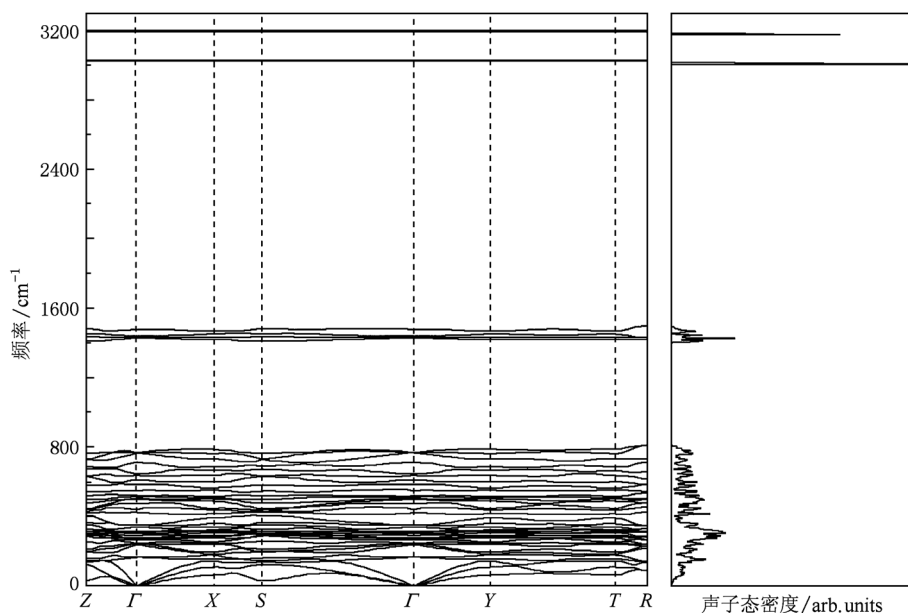


图 3  $\text{LiNH}_2$  的声子色散曲线和声子态密度

此外, 陈玉红等<sup>[30]</sup> 计算了  $\text{LiNH}_2$  团簇振动光谱中同样包含对称和反对称的 N—H 伸缩振动, 利用 B3LYP/6-31G\* 方法的频率修正因子 0.9613 修正后, 对称和反对称振动分别位于 3260.74—3335.25  $\text{cm}^{-1}$  和 3331.44—3409.71  $\text{cm}^{-1}$ , 与本文结果之间存在着一定的差别. 这进一步说明  $[\text{NH}_2]^-$  基在晶体中保持其完整性, 与团簇中的行为一致. 分析差别存在的原因主要是本文计算时赝势和截断能  $E_{\text{cut}}$  的选择. 如果采用全电子方法可能会得到较好的结果; 其次, 如果取较大的截断能  $E_{\text{cut}}$ , 计算结果也能有一定的提高, 只是会增加很大的计算量.

### 3.4. 热力学性质

基于计算得到的声子色散关系, 我们在简谐近似内利用文献[31]的公式得到体系  $\text{LiNH}_2$  的热力学性质, 包括晶格振动对自由能  $F$ 、内能  $E$ 、熵  $S$  和定容热容  $C_V$  的贡献, 所得结果在图 4 中给出. 在本文中, 我们考虑了  $T = 0$  K 时体系的零点运动情况, 此时振动自由能 (又称零点能) 表达式为

$$E_{\text{ZPE}} = 3nN \int_0^{\omega_{\text{max}}} (\hbar\omega/2) g(\omega) d\omega.$$

本文中,  $E_{\text{ZPE}}$  仅仅从  $\Gamma$  点 Hessian 矩阵对角化得到的振动频率积分求和得到, 计算得到的零点能

表2 计算得到 LiNH<sub>2</sub> 在 BZ 中心  $\Gamma$  点的光学模声子频率(单位为 cm<sup>-1</sup>)

A		B (TO/LO)		E (TO/LO)	
本文 计算值	文献[21] 计算值	本文 计算值	文献[21] 计算值	本文 计算值	文献[21] 计算值
238	239	246/247	192/196	164/165	116/118
264	282	277/281	281/301	241/243	225/238
312	316	292/301	311/328	268/270	249/254
339	344	405/425	336/348	301/310	293/301
526	397	441/469	417/454	350/351	316/325
643	515	545/573	464/531	476/498	378/484
714	655	584/592	588/607	507/515	499/536
1439	1514	768/770	701/702	610/641	565/585
3024	3392	1478/1482	1507/1512	770/771	677/677
3194	3470	3027/3027	3400/3400	1427/1430	1462/1464
—	—	3194/3203	3468/3468	3025/3025	3397/3397
—	—	—	—	3195/3196	3466/3467

$E_{ZPE} = 67.2$  kJ/mol. 这与文献[9,21,22,32]报道的结果非常一致,再一次证明了本文计算方法的正确性,同时也可以看到体系的零点运动对热力学函数的贡献是非常重要的. Siegel 等<sup>[32]</sup>报道了  $T = 300$  K 时体系 LiNH<sub>2</sub> 的熵  $S_{vib} = 51.6$  J/mol K, 与我们的计算结果 ( $S_{vib} = 49.8$  J/mol K) 基本一致,但是我们没有找到相应的实验数据. 从图 4 可以看到: 在低温极限下, 定容热容  $C_V$  有正比于  $T^3$  的变化关系; 高温情况下,  $C_V$  随着温度的增加将趋向于经典的渐进式,  $C_V = 3Nnk_B = 3nR = 3 \times 4 \times 8.31 = 99.72$  J/molK. 计算所得结果在高温区与经典统计热力学理论值符合, 说明本文的计算是可靠的.

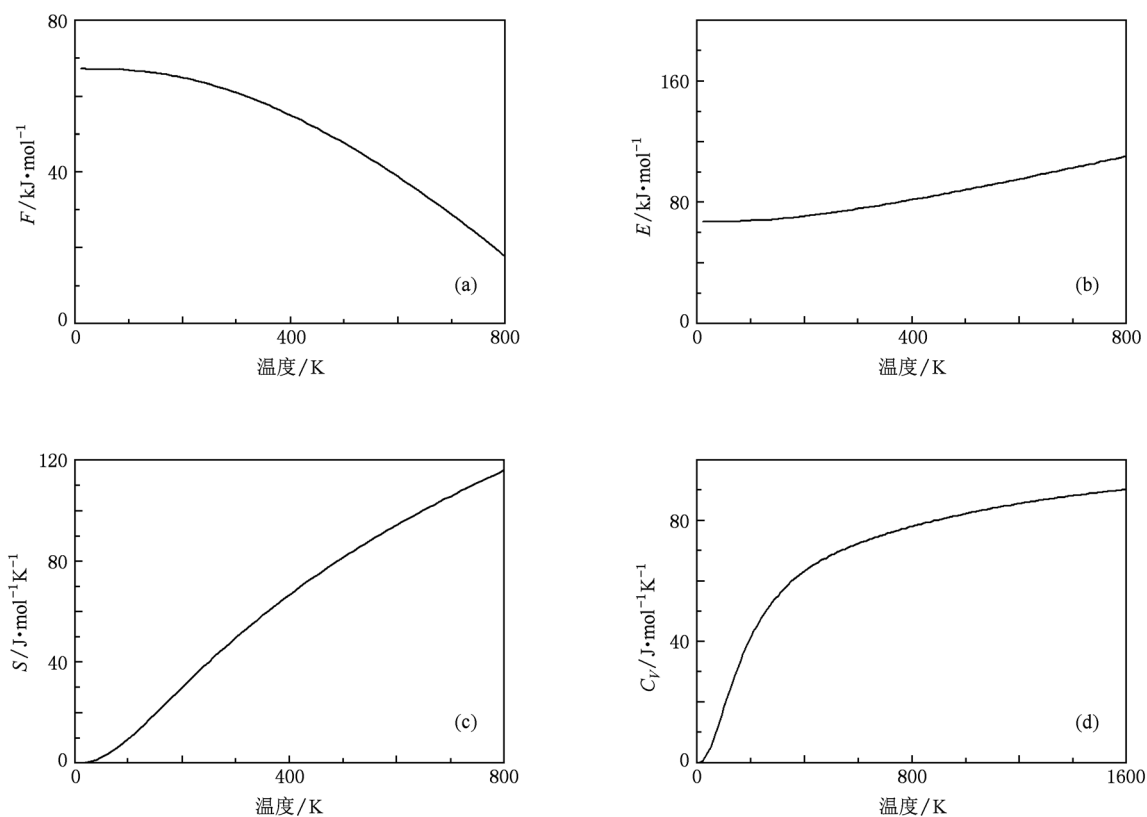


图4 LiNH<sub>2</sub> 的晶格振动对自由能  $F$ 、内能  $E$ 、熵  $S$  和定容热容  $C_V$  的贡献

## 4. 结 论

在线性响应框架下采用密度泛函微扰理论计算了 LiNH<sub>2</sub> 的晶格动力学、介电性质和热力学性质. 计算得到的 BZ 中心  $\Gamma$  点的声子频率, 其结果和相关的拉曼光谱和红外光谱实验值符合很好. 对

LiNH<sub>2</sub> 进行了 Born 有效电荷张量和介电张量计算, 结果显示其内部存在小的各向异性, Li 原子的 Born 有效电荷张量  $Z_L^*$  非常接近于理想电荷值 +1, 说明 Li 与 NH<sub>2</sub> 之间的相互作用主要是离子键; 而 [NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 内部的 N—H 键除主要的共价键特性外还存在弱的离子性. 计算得出 LiNH<sub>2</sub> 沿 BZ 高对称方向的声子色散曲线和相应的声子态密度, 利用得到

的声子态密度在简谐近似下获得了  $\text{LiNH}_2$  的热力学函数(如晶格振动对自由能、热容和熵的贡献)以及它们随温度的变化曲线,与现有的理论结果符合

很好. 我们期望当前的计算结果将有助于理解  $\text{LiNH}_2$  的相关性质,并为实验上的进一步研究提供帮助.

- [1] Chen P, Xiong Z, Luo J, Lin J, Tan K L 2002 *Nature* **420** 302
- [2] Chen P, Xiong Z, Luo J, Lin J, Tan K L 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 10967
- [3] Ichikawa T, Isobe S, Hanada N, Fujii H 2004 *J. Alloys Compd.* **365** 271
- [4] Nakamori Y, Orimo S 2004 *J. Alloys Compd.* **370** 271
- [5] Nakamori Y, Orimo S 2004 *Mater. Sci. Eng. B* **108** 48
- [6] Orimo S, Nakamori Y, Kitahara G, Miwa K, Ohba N, Noritake T, Towata S 2004 *Appl. Phys. A* **79** 1765
- [7] Juza R, Opp K 1951 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **266** 313
- [8] Jacobs H, Juza R 1972 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **391** 271
- [9] Herbst J F, Hector L G 2005 *Phys. Rev. B* **72** 125120
- [10] Yang J B, Zhou X D, Cai Q, James W J, Yelon W B 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 041914
- [11] Tsumuraya T, Shishidou T, Oguchi T 2007 *J. Alloys Compd.* **446—447** 323
- [12] Gonze X, Beuken J M, Caracas R, Detraux F, Fuchs M, Rignanese G M, Sindic L, Verstraete M, Zerah G, Jollet F, Torrent M, Roy A, Mikami M, Ghosez P, Raty J Y, Allan D C, 2002 *Comput. Mater. Sci.* **25** 478
- [13] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [14] Gonze X 1996 *Phys. Rev. B* **54** 4383
- [15] Goedecker S, Teter M, Hutter J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 1703
- [16] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [17] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [18] Baroni S, de Gironcoli S, Dal Corso A, Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
- [19] Gonze X, Lee C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 10355
- [20] Zhu Y T, Yang C L, Wang M S, Dong Y M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1048 (in Chinese) [朱应涛、杨传路、王美山、董永绵 2008 物理学报 **57** 1048]
- [21] Miwa K, Ohba N, Towata S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 195109
- [22] Song Y, Guo Z X 2006 *Phys. Rev. B* **74** 195120
- [23] Born M, Huang K 1954 *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Oxford University Press) p121
- [24] Kojima Y, Kawai Y 2004 *Chem. Commun.* (9) 2210
- [25] Yu D L, Chen Y H, Cao Y J, Zhang C R 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1991 (in Chinese) [于大龙、陈玉红、曹一杰、张材荣 2010 物理学报 **59** 1991]
- [26] Aulbur W G, Jonsson L, Wilkins J W 2000 *Solid State Phys.* **54** 1
- [27] Bohger J P O, Eßman R R, Jacobs H 1995 *J. Mol. Struct.* **348** 325
- [28] Philip A C, Paul A A, James W P 2007 *J. Alloys Compd.* **446—447** 350
- [29] Nibbler J W, Pimentel G C 1965 *Spectrochim. Acta* **21** 877
- [30] Chen Y H 2008 *Ph. D. Dissertation* (Lanzhou: Lanzhou University of Technology) (in Chinese) [陈玉红 2008 博士学位论文(兰州:兰州理工大学)]
- [31] Lee C, Gonze X 1995 *Phys. Rev. B* **51** 8610
- [32] Siegel D J, Wolverton C, Ozoličš V 2007 *Phys. Rev. B* **75** 014101

# Lattice dynamical, dielectric and thermodynamic properties of $\text{LiNH}_2$ from first principles<sup>\*</sup>

Li Xue-Mei<sup>1)†</sup> Han Hui-Lei<sup>2)</sup> He Guang-Pu<sup>1)</sup>

1)(*School of Physics and Electronic Engineering, Leshan Normal University, Leshan 614000, China*)

2)(*School of Mathematics, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

(Received 27 September 2010; revised manuscript received 30 November 2010)

## Abstract

The lattice dynamical, dielectric properties and thermodynamic properties of  $\text{LiNH}_2$  are investigated by first principles calculations. Based on the density functional perturbation theory within the framework of linear response theory, the phonon dispersion curves and the phonon density of phonon states throughout the Brillouin zone are obtained. The calculated frequencies of the Raman active and infrared active modes are compared with previous experimental and theoretical results, and Born effective charge tensor as well as electronic dielectric permittivity tensor is presented. We find that the Born effective charge tensor of  $\text{LiNH}_2$  has quite small anisotropy. These calculated results are in good agreement with available experimental and theoretical values. Furthermore, the thermodynamic functions are predicted using the phonon density of states.

**Keywords:** density functional theory, lattice dynamics, thermodynamic properties, first principles calculation

**PACS:** 71.20.-b, 05.70.Ce, 63.20.D-, 71.15.Mb

---

<sup>\*</sup> Project supported by the Key Program of the Natural Science Foundation of the Education Bureau of Sichuan Province, China (Grant No. 10ZA030) and the Scientific Research Foundation of Leshan Normal University, China (Grant No. Z1019).

<sup>†</sup> E-mail: lxmei8787@126.com