

第一性原理研究Li₂NH的晶格动力学和热力学性质

赵玉娜 丛红璐 成爽 于娜 高涛 马俊刚

First-principles study of lattice dynamical and thermodynamic properties of Li₂NH

Zhao Yu-Na Cong Hong-Lu Cheng Shuang Yu Na Gao Tao Ma Jun-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 137102 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190139

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190139>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

CdxZn1-xO合金热力学性质的第一性原理研究

First-principles study on thermodynamic properties of CdxZn1-xO alloys

物理学报. 2016, 65(15): 157303 <https://doi.org/10.7498/aps.65.157303>

Al和O间隙原子对-Al₂O₃热力学性质影响的第一性原理计算

Effects of the doping of Al and O interstitial atoms on thermodynamic properties of -Al₂O₃:first-principles calculations

物理学报. 2017, 66(1): 016103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.016103>

NbSi₂奇异高压相及其热力学性质的第一性原理研究

Pressure-induced structural transition and thermodynamic properties of NbSi₂ from first-principles calculations

物理学报. 2015, 64(8): 087103 <https://doi.org/10.7498/aps.64.087103>

高温高压下立方氮化硼和六方氮化硼的结构、力学、热力学、电学以及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of structural, elastic, thermodynamic, electronic and optical properties of cubic boron nitride and hexagonal boron nitride at high temperature and high pressure

物理学报. 2019, 68(7): 077102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182030>

CaS电子结构和热力学性质的第一性原理计算

First-principles investigations on structure and thermodynamic properties of CaS under high pressures

物理学报. 2016, 65(2): 027101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.027101>

各Li吸附组分下硅烯氢存储性能的第一性原理研究

First-principles study of hydrogen storage properties of silicene under different Li adsorption components

物理学报. 2018, 67(10): 107103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172720>

第一性原理研究 Li_2NH 的晶格动力学和热力学性质*

赵玉娜¹⁾ 丛红璐¹⁾ 成爽¹⁾ 于娜¹⁾ 高涛²⁾ 马俊刚^{1)†}

1) (北京交通大学海滨学院, 黄骅 061199)

2) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2019年1月24日收到; 2019年4月26日收到修改稿)

采用第一性原理的赝势平面波方法系统地研究了 Li_2NH 的电子结构、晶格动力学和热力学性质. 计算得到的晶格常数与先前的理论和实验结果符合得很好. 运用线性响应理论计算了整个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, 发现 $\text{Li}_2\text{NH}(Pnma)$ 声子色散曲线没有虚频, 动力学性能相对最稳定, 计算结果和先前实验及理论数据符合得很好. 最后, 利用得到的声子态密度进一步预测了 Li_2NH 的热力学性质, 包括晶格振动对 Helmholtz 自由能、内能、熵和热容的贡献, 计算结果在一定程度上可为 Li-N-H 储氢体系的应用提供理论指导.

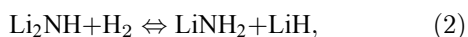
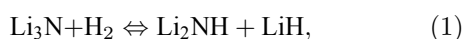
关键词: 第一性原理, Li-N-H 体系, 晶格动力学, 热力学性质

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

DOI: 10.7498/aps.68.20190139

1 引言

2002年, Chen 等^[1] 提出 Li_3N 理论可逆储氢量 10.4 wt%, 储氢反应分两步完成, 即



其中第 2 步反应的可逆储氢高达 6.5 wt%, 而且放氢温度低 (约 150 °C), 因此在实际应用中主要利用第 2 步反应. Li_2NH 作为 Li-N-H 体系储氢材料的中间生成物, 被认为是非常有前景的储氢材料, 引起各国科研人员的广泛关注.

据报道, 先前关于 Li_2NH 的合成、晶体结构的确定及储氢反应能等方面的研究很多^[2-10], 尤其是对 Li_2NH 的晶体结构的研究不论实验^[2,3,5] 还是理

论^[4,6,8-10] 仍存在争议. Ohoyama 等^[2] 通过中子粉末衍射实验得出 Li_2NH 是面心立方结构, 空间群为 $F\bar{4}3m$, 4 个 H 原子随机占据 16e 位置; Noritake 等^[3] 利用同步加速器-射线衍射方法测到 Li_2NH 晶体是反萤石型结构, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 晶格常数 $a = 5.0742\text{\AA}$, H 原子随机占据 N 原子周围 48 h 位置. Kojima 和 Kawai^[7] 从实验上测定了 Li_2NH 晶体的光谱, —NH 基的特征谱位于 3180 和 3250 cm^{-1} . Mueller 和 Ceder^[6] 以及 Magyariköpe 等^[8] 分别基于密度泛函理论报道了 Li_2NH 在温度 $T = 0\text{K}$ 下具有最低的能量结构, 呈六角 $Pnma$ 结构, H 原子占位 4c 位置. Herbst 和 Hector^[4] 使用基于密度泛函理论的 VASP 软件包, 分别应用 LDA 和 GGA 研究了 LiNH_2 和 Li_2NH 的晶体结构和电子结构, 并计算了反应 (1) 式的反应焓. Song 和 Guo^[9] 对 Li-N-H 体系相关的一系列化合

* 国家自然科学基金应急管理项目 (理论物理专项)(批准号: 11547224) 和河北省高等教育教学改革研究与实践项目 (批准号: 2018GJJG649) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jgma@bjtuhbxy.cn

物的生成焓和键能等进行了计算,从理论上证明氨中间体机理的正确性,并且指出 LiNH_2 中两个氢的脱附能量不同.最近利用第一性原理对 Li_2NH 体系的研究有很多^[11-18],如 Rajeswarapalanichamy 等^[16]基于密度泛函理论的第一性原理研究了 Li-N-H 体系的基态性质,如晶格常数、体变模量和价电子密度等,同时报道了高压下的结构相变; Crivello 等^[17]通过 VASP 软件包,广义梯度近似 (general gradient approximation, GGA) 泛函计算了 Li-N-H 相关化合物的晶体结构参数,分析了 Li_2NH 的电子结构、电荷密度和生成焓; Wang 等^[18]利用第一性原理报道了 Li-N-H 体系的电子结构和化学键,并给出了化合物的生成焓和反应 (2) 的反应焓.但是迄今为止,关于 Li_2NH 晶体的晶格动力学和热力学性质的研究还没有相关报道.因此,本文利用密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理方法对 Li_2NH 晶体的电子结构、晶格动力学和热力学性质进行报道,得到布里渊区中心 Γ 的声子频率、声子色散曲线和相应的态密度,最后在简谐近似内得到了 Li_2NH 的热力学性质,其中包括晶格振动对 Helmholtz 自由能、内能、熵和热容的贡献,并和已有的实验及理论数据进行比较分析.

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

Li_2NH 公认的晶体结构模型有三种,第一种是文献 [3] 中给出的 Li_2NH 常温常压下为立方反萤石结构 (空间群为 $Fm\bar{3}m$, NO.225), 晶格常数 $a = 5.0742\text{\AA}$, Li 原子占据 $8c(0.25,0.25,0.25)$ Wyckoff 格位, N 原子占据 $4a(0,0,0)$ Wyckoff 格位, H 原子占据 $48h(0.11,0.11,0.0)$ Wyckoff 格位,而且 H 原子随机占据 N 原子周围 48h 位置.第二种为 Ohoyama 等^[2]利用中子粉末衍射实验确定的

Li_2NH 晶体室温下为立方反萤石结构 (空间群为 $F\bar{4}3m$, NO.216), 晶格常数 $a = 5.0769\text{\AA}$, Li 原子占据 $4c(0.25,0.25,0.25)$ 和 $4d(0.75,0.75,0.75)$ 和) Wyckoff 格位, N 原子占据 $4a(0,0,0)$ Wyckoff 格位,而 H 原子倾向占据 $16e(0.093,0.093,0.093)$ Wyckoff 格位, H 原子随机占据 16e 位置.第三种是文献 [8] 基于密度泛函理论报道的 Li_2NH 在 0K 下呈正交晶系 (空间群为 $Pnma$, NO.62), 为最低的能量结构, 晶格常数 $a = 7.733\text{\AA}$, $b = 3.6\text{\AA}$, $c = 4.872\text{\AA}$, 两个 Li 原子分别占据 $4c(0.102,0.25,0.464)$ 和 $(0.201,0.25,0.914)$ Wyckoff 格位, N 原子占据 $4c(0.354,0.25,0.218)$ Wyckoff 格位,而 H 原子占位 $4c(0.424,0.25,0.399)$ Wyckoff 格位.三种 Li_2NH 晶体的晶胞结构如图 1 所示.

2.2 计算方法

文中所有计算采用基于密度泛函理论平面波赝势方法的 ABINIT 程序包^[19], 赝势选用 Troullier-Martins 模守恒赝势^[20], 在局域密度近似 (LDA) 下, 采用 Teter 参数化的 Ceperley-Alder 型交换关联势, 电子波函数由平面波基组展开. 经收敛测试, 平面波截断动能选取 40 Hartree, 布里渊区积分选择 $4 \times 4 \times 4$ 的 Monkhorst-Pack^[21] 网格, 计算结果具有很好的收敛性. 通过 BFGS 方法来优化原子位置和晶格常数, 原子受力收敛标准设置 5.0d-4Ha/a.u. . 声子频率计算时, q 点选择在倒易空间 $6 \times 6 \times 6$ 网格上, 在线性响应的密度泛函微扰理论^[22,23] 框架下计算这些 q 点的动力学矩阵, 经傅里叶变换得到实空间的力常数矩阵, 再利用快速傅里叶变换方法就可求出倒易空间中任意 q 点的动力学矩阵, 对动力学矩阵进行对角化即可得到声子频率^[24]. 根据声子频率的计算可得到声子态密度, 利用声子态密度和简谐近似计算热力学性质.

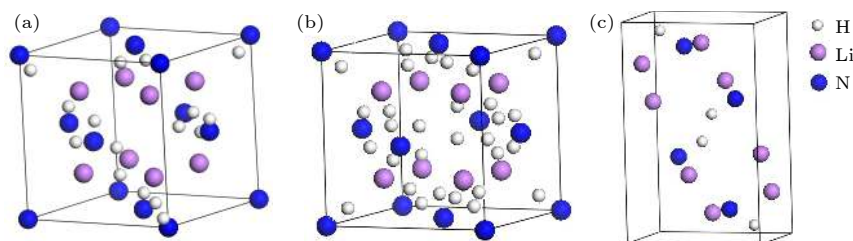


图 1 Li_2NH 的三种晶体结构图 (a) Li_2NH ($F\bar{4}3m$); (b) Li_2NH ($Fm\bar{3}m$); (c) Li_2NH ($Pnma$)

Fig. 1. Crystal structures of Li_2NH : (a) Li_2NH ($F\bar{4}3m$); (b) Li_2NH ($Fm\bar{3}m$); (c) Li_2NH ($Pnma$).

3 结果与讨论

3.1 几何优化

首先对图 1 中的三种结构进行几何优化, 优化后的晶格常数见表 1. 为了验证计算结果的可靠性, 把相应的实验结果和理论计算数据也列在表 1 中. 从表中可以看出, 三种结构的晶格参数和实验及理论结果符合得很好, 尤其是空间群为 $Pnma$ 的 Li_2NH 的优化后晶格参数 $a = 7.781\text{\AA}$, $b = 3.623\text{\AA}$, $c = 4.902\text{\AA}$, 和 Magyari-Köpe 等 [8] 理论预测的结果符合得最好, 误差仅在 1% 以内. 利用优化好的晶格参数计算了三种结构的总能量, 结果见表 1, 结果发现空间群为 $Pnma$ 的 Li_2NH 总能量最低, 相对其他结构来说较稳定, 这与文献 [8] 预测给出的最低能结构是 $T=0K$ 下 H 原子占据 $4c$ 格位的正交晶系 (空间群为 $Pnma$) 一致, 并且 Wolverton 等 [14] 也指出 $T = 0K$ 时具有正交晶系 $Pnma$ 结构的 Li_2NH 总能量较低, 同时 Crivello 等 [17] 报道了 $0K$ 下 Li_2NH 的正交 $Pnma$ 结构比立方 $F\bar{4}3m$ 结构稳定, 主要原因是 $Pnma$ 结构中 N-H 层的排列分布导致了其能量最低. 上述这些结果充分说明本文计

算方法和参数的选择对于体系来说是合理的. 下面有关电子结构的计算是在这个优化结构基础上进行的.

3.2 电子结构

电子结构一般包括能带结构和态密度, 通过计算得到 $Li_2NH(Pnma)$ 沿布里渊区高对称方向的能带结构如图 2 所示, 主要由低价带、价带与导带三部分组成, 最低能带 -42 eV 附近的能带在态密度图中未画出, 其中虚线代表费米能级. 导带最低点和价带最高点都位于 Γ 点, 表明 Li_2NH 为直接带隙材料, 导带和价带间的禁带宽度约为 2.0 eV , 这和理论得到的带隙 2.65 eV [9], 2.8 eV [25] 和约 3 eV [4] 基本符合一致. 总而言之, 本文理论计算的带隙值相对偏小, 一般认为是 LDA 忽略了交换关联作用的非局域性导致的. 为了克服 LDA 所带来的带隙估计过小问题, 很多科学家进行了多方面的努力. 最有代表性的是 GW 近似方法对半导体带隙进行修正 [26], 可以得到大致与实验相符合的结果, 这也是课题组接下来要进行的研究工作. 不过文中 LDA 的计算结果并不影响对能带结构的分析 [27].

表 1 Li_2NH 晶体结构参数
Table 1. Lattice parameters of Li_2NH .

Space group	Lattice parameter/ \AA			E_{tot}/eV
	Present	Experimental	Other Calculated	
$F\bar{4}3m$	$a = 5.6249$	$a = 5.0769$ [2]	$a = 5.159$ [17], 5.223 [17], 5.074 [17], 5.649 [16], 5.1076 [18], 5.2968 [9]	-1920.4448
$Pnma$	$a = 7.781$ $b = 3.623$ $c = 4.902$		$a = 7.733$ [8], 7.704 [16], 7.742 [17], 7.753 [17], 7.775 [17] $b = 3.60$ [8], 3.75 [16], 3.604 [17], 3.609 [17], 3.618 [17] $c = 4.872$ [8], 5.074 [16], 4.883 [17], 4.890 [17], 4.881 [17]	-2702.3588
$Fm\bar{3}m$	$a = 5.0696$	$a = 5.0742$ [3]	$a = 5.047$ [3], 5.045 [16]	-1913.6655

态密度对于分析材料中的原子成键和材料特性有重要的意义. 图 3 给出了 Li_2NH 的总态密度和分态密度图. 从图中可以看出, Li_2NH 的价带主要分为两个区, -14 eV 附近的低能段和 $-5.5\text{—}0\text{ eV}$ 高能段, -5.5 eV 以上的价带很显然被分成两部分, 其能隙约为 1.5 eV , 与文献 [28] 给出的态密度结果一致; Li_2NH 的价带在低能段存在一个很高的成键峰, 主要是由 N s 和 H s 态电子贡献, 并有少量的 Li p 态电子的贡献. 然而, 在 $-5.5\text{—}2.5\text{ eV}$ 的高能段主要是 H s 和 N p 杂化贡献的, 说明 N 原子和 H 原子有明显的共振, 从 -2.5 eV 到费米能级 0 eV 范围内形成的成键峰, 主要是 Li 原子和 N 原子的相互作用贡献的, 比 H s 和 N p 杂化形成的

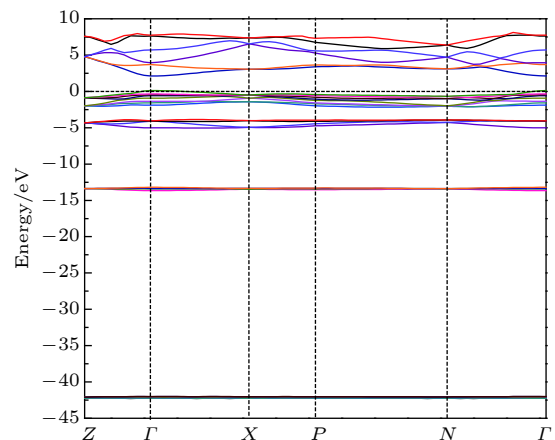


图 2 Li_2NH 的能带结构

Fig. 2. Band structure of Li_2NH .

弱峰还要弱一些 [17]. 进一步分析知, 价带中 N 和 H 原子的重叠比 Li 和 N 原子的重叠相对多一些, 表明 Li_2NH 内 N—H 键有强烈的共价键, Li—N 的共价键较弱 [18].

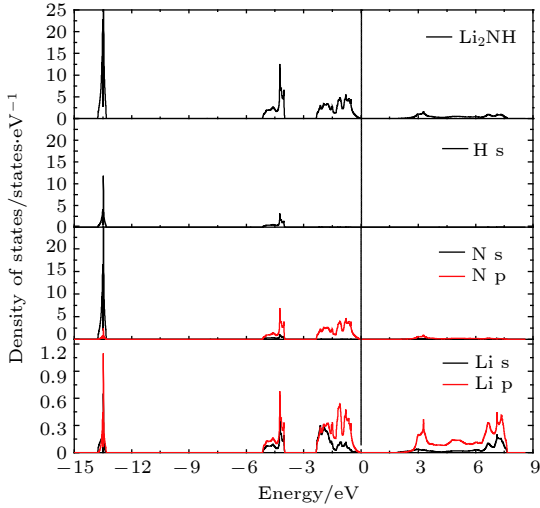


图 3 Li_2NH 的总态密度和分波态密度
Fig. 3. Total and partial density of states of Li_2NH (states/eV).

3.3 晶格动力学性质

晶格振动的理论已成为研究材料的宏观性质和微观过程的重要理论基础, 研究晶格振动性质不仅可以了解材料的热力学性质, 还可以深入理解电子结构、光学性质等. Li_2NH 三种结构的声子色散曲线分别如图 4—图 6 所示. 由图可见, Li_2NH ($F\bar{4}3m$) 和 Li_2NH ($Fm\bar{3}m$) 的声子色散曲线中都存在虚频, 说明这两种结构在动力学上是不稳定的, 而 Li_2NH ($Pnma$) 声子色散曲线没有虚频, 说明该结构的相对稳定性, 这与我们关于基态能量计算的结果相一致, 再一次证明了 Li_2NH ($Pnma$) 为较稳定的结构. 从图 4 中可以看到, Li_2NH 的频率主要集中在 $0-700\text{ cm}^{-1}$ 和 $3100-3200\text{ cm}^{-1}$ 两段, 振动分析其结构, 低频对应于 N—H 键的弯曲振动, 而高频对应于 N—H 键的伸缩振动, 该段为 —NH 基的特征谱. 计算结果和文献 [29] 中实验上用原位红外光谱仪测量 Li_2NH 在高达 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的红外吸收峰 3150 cm^{-1} 一致. 并且和文献 [30] 中利用 B3LYP/6-31G* 方法的频率修正因子 0.9613 修正后得到的 N—H 伸缩振动位于 $3198.18-3374.77\text{ cm}^{-1}$ 符合得很好. 同时发现本文理论计算和文献 [7] 从实验上测定了 Li_2NH 晶体的光谱, —NH 基的特征谱位于 3180 和 3250 cm^{-1} , 几乎完全一致. 进一步说明了 —NH 基在晶体中保

持其完整性 [30]. 可见, 我们的计算结果和实验及理论数据符合很好.

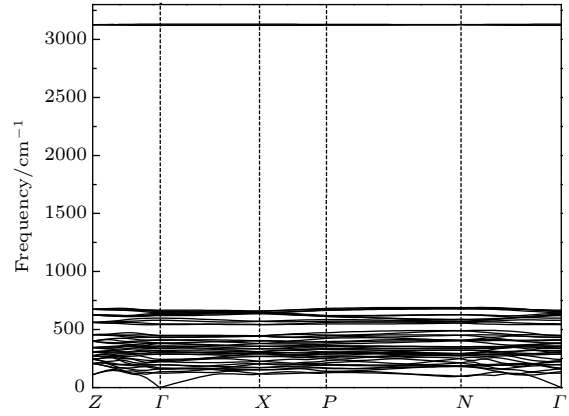


图 4 Li_2NH ($Pnma$) 的声子色散曲线
Fig. 4. The phonon dispersion curves of Li_2NH ($Pnma$).

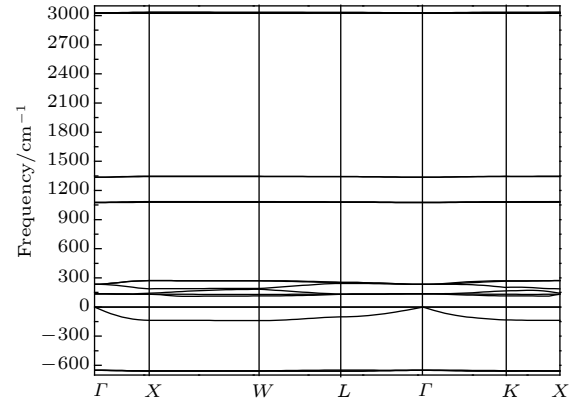


图 5 Li_2NH ($F\bar{4}3m$) 的声子色散曲线
Fig. 5. The phonon dispersion curves of Li_2NH ($F\bar{4}3m$).

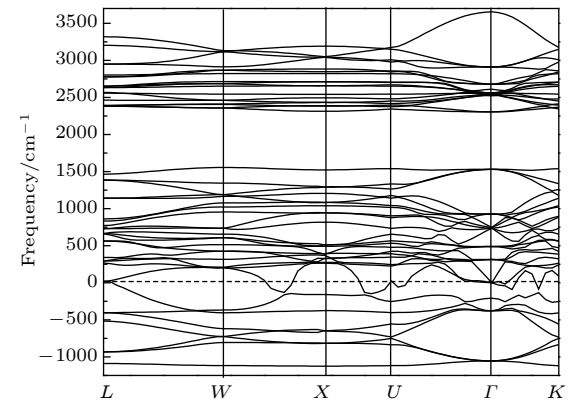


图 6 Li_2NH ($Fm\bar{3}m$) 的声子色散曲线
Fig. 6. The phonon dispersion curves of Li_2NH ($Fm\bar{3}m$).

下面详细分析 Li_2NH ($Pnma$) 布里渊区中心 Γ 的光学模频率. 根据晶格振动理论, 由于其每个原胞中包含 16 个原子, 故在每个 q 点有 3 个声学振动模 (Γ_{aco}) 和 45 个光学振动模 (Γ_{opt}). 通过施加

声学模求和规则^[31]可以使三个声学模的频率严格等于零而满足平移对称性要求. 由群理论分析, Γ 点的光学模 (Γ_{opt}) 不可约表示为 $\Gamma_{\text{opt}}=4 B_{2u}+7 B_{1u}+4 B_{3g}+8 B_{2g}+7 B_{3u}+4 A_u+4 B_{1g}+7 A_g$. 其中 B_{2u} , B_{1u} 和 B_{3u} 模是红外活性模, B_{3g} , B_{2g} , B_{1g} 和 A_g 为拉曼活性模, A_u 模既不属于拉曼活性模也不属于红外活性模, 称之为 Silent 模. 计算得到的 $\text{Li}_2\text{NH}(\text{Pnma})$ 布里渊区中心 Γ 点的光学模频率见表 2, 低频范围在 100—700 cm^{-1} , 而高频分布在 3100—3200 cm^{-1} , 中间存在一个很宽的声子禁带. 经过大量调研发现, 这是第一次对 $\text{Li}_2\text{NH}(\text{Pnma})$ 布里渊区中心 Γ 点的光学模频率进行的研究, 故实验数据几乎没有. 希望本文工作对实验结果起到一定的预测作用.

表 2 $\text{Li}_2\text{NH}(\text{Pnma})$ 在布里渊区中心 Γ 点的光学模声子频率 (单位: cm^{-1})
Table 2. Phonon frequencies (unit: cm^{-1}) at the Γ point of Li_2NH .

B_{2u}	B_{1u}	B_{3g}	B_{2g}	B_{3u}	A_u	B_{1g}	A_g
123.6	137.9	160	161.5	168	198.5	222	223.5
310	195.8	380	232.0	289	243.0	359	287
408	318	432	300	350.5	446	435	335
644	450	660	350.5	385	625	654	380
	550		412	620			542
	630		580	668			598
	3122		640	3123			3132
			3134				

3.4 热力学性质

了解材料的热力学性质对于研究其稳定性和化学反应是至关重要的. 基于图 7 得到的声子态密

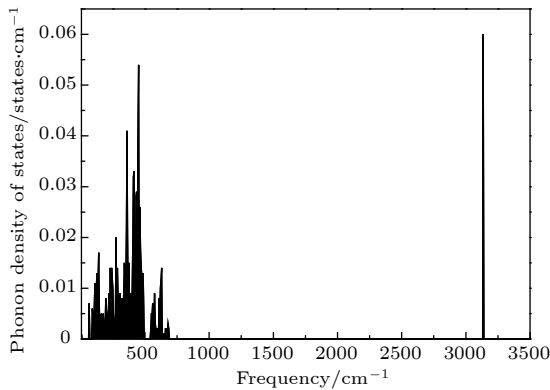


图 7 $\text{Li}_2\text{NH}(\text{Pnma})$ 的声子态密度

Fig. 7. The phonon density of states of $\text{Li}_2\text{NH}(\text{Pnma})$.

度, 按照晶格振动理论很容易得到 Li_2NH 的热力学性质. 在简谐近似内, 晶格振动对 Helmholtz 自由能 ΔF 的贡献为^[32]

$$\Delta F = 3nNk_B T \int_0^{\omega_{\text{max}}} \ln \left\{ 2 \sin \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega, \quad (3)$$

晶格振动对内能的贡献 ΔE 为^[32]

$$\Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \omega \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega, \quad (4)$$

晶格振动对熵 S 的贡献为^[32]

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\text{max}}} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) - \ln \left\{ 2 \sin \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} \right] g(\omega) d\omega, \quad (5)$$

晶格振动对热容的贡献为^[32]

$$C_V = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\text{max}}} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \text{csc}^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega, \quad (6)$$

其中 k_B 是玻尔兹曼常数, n 是原胞中原子的数目, N 是晶胞的数目, ω 为声子频率, ω_{max} 是声子频率最大值, $g(\omega)$ 是声子态密度, 满足归一化条件 $\int_0^{\omega_{\text{max}}} g(\omega) d\omega = 1$. 图 8 给出了 Li_2NH 晶体晶格振动对自由能的贡献、内能、熵及比热随温度的变化, 可以看到体系熵 S 、内能 ΔE 随温度增加呈非线性增加, 自由能 ΔF 下降, 比热容 C_V 高温时达到稳定. 从图 8(b) 中可以看到, 在温度 300 K 以上, 内能 ΔE 随温度的升高几乎呈现线性关系, 趋于 $k_B T$ 行为. 从图 8(d) 中可以看到, 低温时比热容 C_V 几乎正比于 T 的三次方 (见红色 \blacktriangledown 标注点), 即 Debye 的 T^3 定律, 高温时接近于一常数 $3R \times 16 = 398.88 \text{ J/mol} \cdot \text{c.K}$ (见虚线), 即经典的 Dulong-Petit 定律, 说明本文的计算是合理可靠的.

表 3 给出了计算的 S 和热容 C_V 数据, 同时以 298.15 K 时的焓 H_{298} 为标准, 计算了 Li_2NH 在不同温度下 $\Delta H(H-H_{298})$ 的值, 结果也列在表 3 中. 我们知道晶格振动并不是严格简谐的, 存在热膨胀, 实际的热膨胀是原子之间的非谐作用所引起的, 导致简谐近似内计算得到的 S 和 ΔH 数据在高温下或多或少会存在一点偏差. 虽然我们没有找到实验的热容 C_V 值, 但是基于密度泛函微扰理论计算得到热力学函数是合理的, 理论模拟能够得到材料的热力学性质, 希望为实验上提供参考.

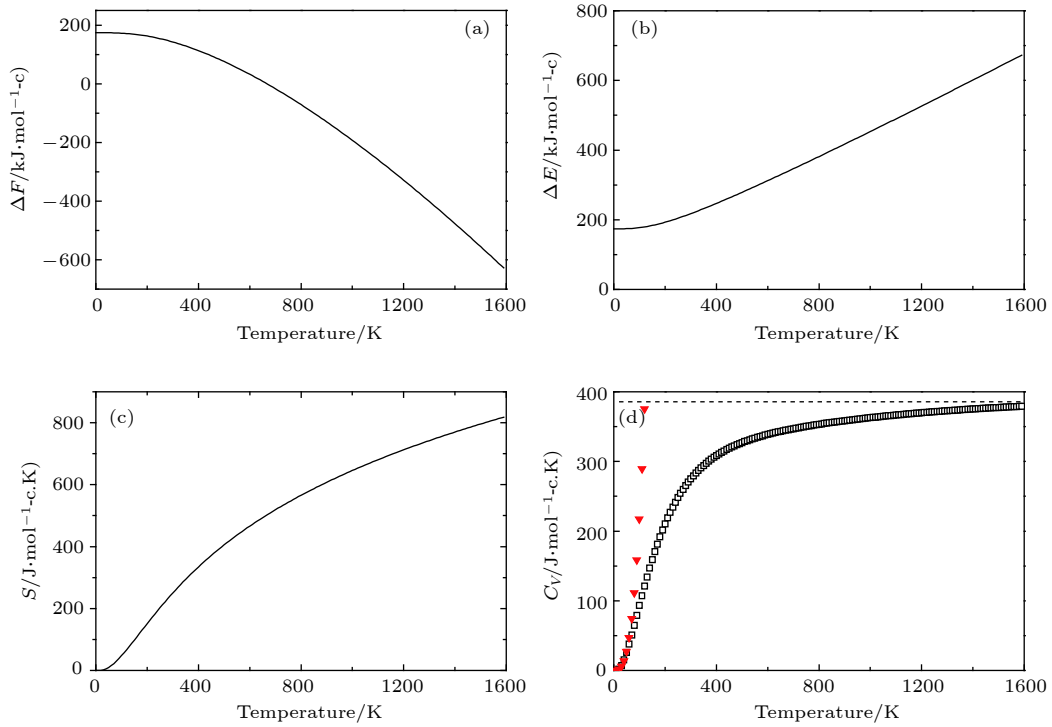


图 8 Li_2NH 的热力学性质 (a) 晶格振动对自由能的贡献 ΔF ; (b) 内能 ΔE 随温度的变化; (c) 熵 S 随温度的变化; (d) 热容 C_v 随温度的变化 (▼表示 Debye 的 T^3 定律)

Fig. 8. Thermodynamic properties for Li_2NH : (a) The phonon contribution to the free energies ΔF of Li_2NH ; (b) the internal energies ΔE versus temperature; (c) the entropy S versus temperature; (d) the constant-volume specific heats C_v versus temperature (▼ means T^3 law of Debye).

表 3 Li_2NH 的热力学函数

Table 3. Thermodynamic functions for Li_2NH .

Temperature /K	$S/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{c}\cdot\text{K})^{-1}$	$C_v/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{c}\cdot\text{K})^{-1}$	$\Delta H(H-H_{298})/\text{K}\cdot\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
298	248.9	273.8	0
300	250.2	274.9	2.9
500	405.4	327.1	55.1
700	519.0	347.0	75.0
900	607.7	358.5	86.5
1100	680.5	366.6	94.2
1300	742.3	372.8	100.8
1500	796.0	377.5	105.5

4 结 论

本文基于密度泛函理论的第一性原理方法计算了 Li_2NH 的电子结构、晶格动力学和热力学性质。优化后的晶格常数和实验及理论数据符合很好, 其中 $\text{Li}_2\text{NH}(Pnma)$ 的计算结果与理论值相差最小, 该体系相对最稳定。能带结构和态密度显示 Li_2NH 属于直接带隙材料, 带隙约 2.0 eV, N—H 键有强烈的共价性。基于线性响应的密度泛函理论计算了 Li_2NH 的声子色散曲线和声子态密度, 结

果发现只有 $\text{Li}_2\text{NH}(Pnma)$ 的声子色散曲线没有虚频, 动力学性能相对最稳定, —NH 基的特征谱结果和先前实验及理论数据符合得很好。同时对布里渊区中心 Γ 点的光学模频率进行了详细分析。根据声子态密度计算了 Li_2NH 的热力学性质, 结果发现熵、内能随温度增加呈非线性增加, Helmholtz 自由能下降, 热容高温时趋于稳定。遗憾的是 Li_2NH 的声子频率数据未发现, 希望本文的计算结果能为 Li-N-H 体系的实验研究提供进一步的指导。

参考文献

- [1] Chen P, Xiong Z, Luo J, Lin J, Tan K L 2002 *Nature* **420** 302
- [2] Ohoyama K, Nakamori Y, Orimo S, Yamada K 2005 *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 483
- [3] Noritake T, Nozaki H, Aoki M, Towata S, Kitahara G, Nakamori Y, Orimo S 2005 *J. Alloys Compd.* **393** 264
- [4] Herbst J F, Hector Jr L G 2005 *Phys. Rev. B* **72** 125120
- [5] Balogh M P, Jones C Y, Herbst J F, Hector Jr. L G, Kundrat M 2006 *J. Alloys Compd.* **420** 326
- [6] Mueller T, Ceder G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 134104
- [7] Kojima Y, Kawai Y 2005 *J. Alloys Compd.* **395** 236
- [8] Magyari-Köpe B, Ozoliņš V, Wolverton C 2006 *Phys. Rev. B* **73** 220101(R)
- [9] Song Y, Guo Z X 2006 *Phys. Rev. B* **74** 195120

- [10] Hector Jr L G, Herbst J F 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 064229
- [11] Yang J, Lamsal J, Cai Q, Yelon W B, James W J 2008 *MRS Proceedings 1098* **1098**–HH03-06
- [12] Miceli G, Cucinotta C, Bernasconi M, Parrinello M 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 15174
- [13] Miceli G, Ceriotti M, Angioletti-Uberti S, Bernasconi M, Parrinello M 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 7076
- [14] Wolverton C, Siegel J D, Akbarzadeh R A, Ozolis V 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 064228
- [15] Chen Y H, Lv X X, Du R, Dong X, Zhang C R, Kang L, Luo Y C 2013 *Rare Metal Materials and Engineering* **42** (in Chinese) [陈玉红, 吕晓霞, 杜瑞, 董肖, 张材荣, 康龙, 罗永春 2013 稀有金属材料与工程 **42**]
- [16] Rajeswarapalanichamy R, Santhosh M, Sudhapriyanga G, Kanagaprabha S, Iyakutti K 2015 *Acta Metall. Sinica* **28** 550
- [17] Crivello J C, Gupta M, Černý R, Latroche M, Chandra D 2010 *Phys. Rev. B* **81** 104113
- [18] Wang Q, Chen Y G, Zheng X, Niu G, Wu C L, Tao M D T 2009 *Physica B* **404** 3431
- [19] The ABINIT code is a common project of the Université Catholique de Louvain, and other contributors (URL <http://www.abinit.org>)
- [20] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [21] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [22] Baroni S, Giannozzi P, Testa A 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 1861
- [23] Baroni S, de Gironcoli S, Dal Corso A, Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
- [24] Lee C, Gonze X 1995 *Phys. Rev. B* **51** 8610
- [25] Li W 2011 *Ph. D. Dissertation* (Zhejiang: Zhejiang University)
- [26] Aulbur W G, Jonsson L, Wilkins J W 2000 *Solid States Phys.* **54** 1
- [27] Stampfl C, Van de Walle C G 1999 *Phys. Rev. B* **59**
- [28] Gupta M, Gupta R P 2007 *J. Alloys Compd.* **319** 446
- [29] Yao J H 2007 *Ph. D. Dissertation* (London: University of London) 0-239
- [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] Born M, Huang K 1954 *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford:Oxford University Press) p121
- [32] Maradudin A A, Montroll E W, Weiss C H, Ipatova I P 1971 *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation* (2nd Ed.) (New York: Academic Press)

First-principles study of lattice dynamical and thermodynamic properties of Li_2NH^*

Zhao Yu-Na¹⁾ Cong Hong-Lu¹⁾ Cheng Shuang¹⁾ Yu Na¹⁾
Gao Tao²⁾ Ma Jun-Gang^{1)†}

1) (*BeiJing JiaoTong University HaiBin College, Huanghua 061199, China*)

2) (*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

(Received 24 January 2019; revised manuscript received 26 April 2019)

Abstract

One of the key issues for scale applications of hydrogen energy is the availability of safe, efficient and economical hydrogen storage technologies. In the past few years, light metal hydrides have attracted considerable attention due to their high hydrogen capacity. With a hydrogen capacity up to ~6.5 wt%, Li_2NH is regarded as one of the most promising hydrogen storage materials. Although the hydrogen physical and thermodynamic properties of Li_2NH have been studied, the electronic structure, phonon vibration mode and thermodynamic properties of Li_2NH have not yet been resolved. In this paper, by using the first principles based on the density functional theory (DFT), we investigate the electronic structure, lattice dynamical and thermodynamic properties of Li_2NH in detail.

Firstly, the structure of Li_2NH is optimized and the lattice parameters and total energy of the crystals are calculated. As shown by the calculation results, the lattice parameters are in good agreement with previous theoretical and experimental results. Our lowest-energy structure of Li_2NH has orthorhombic $Pnma$ symmetry at $T=0$ K for all of the proposed structures. Secondly, the electronic band-structure studies reveal that Li_2NH has a small band gap of about 2.0 eV. The analysis of total and partial density of states of Li_2NH show that the bonding between the N and H has a covalent character. Thirdly, the lattice dynamical properties of Li_2NH are investigated at the corresponding equilibrium states. These results show that only the phonon dispersion curves of Li_2NH ($Pnma$) without negative frequencies are calculated along the high-symmetry points. The optical modes of phonon frequencies at Γ point are assigned as Raman and Infrared-active modes. Based on the calculated phonon density of states, the thermodynamic properties are computed, such as the Helmholtz free energy, internal energy, entropy and the constant-volume specific heat versus temperature. The calculation results may explore the applications in areas of hydrogen storage for Li-N-H, which is of great importance for using hydrogen in the future.

Keywords: first-principles, Li-N-H hydrogen storage, lattice dynamics, thermodynamic properties

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

DOI: [10.7498/aps.68.20190139](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190139)

* Project supported by the Emergency Management Program of the National Natural Science Foundation of China (Special Funds for Theoretical Physics) (Grant No. 11547224) and the Research and Practice of the Higher Education reform in Hebei Province, China (Grant No. 2018GJJG649).

† Corresponding author. E-mail: jgma@bjtuhbxy.cn