

Mg₃N₂ 团簇吸附 H 的密度泛函理论研究

陈玉红^{1,2}, 李文强¹, 张梅玲¹, 张材荣^{1,2}, 康 龙², 罗永春²

(1. 兰州理工大学, 甘肃 兰州 730050)

(2. 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 运用密度泛函理论(DFT)中的杂化密度泛函 B3LYP 方法在 6-311G*基组水平上对 Mg₃N₂H_m(m=1~4)和 (Mg₃N₂)_nH_m(n=2~4, m=1~2)团簇的可能几何结构进行优化, 预测了其最稳定结构, 并对最稳定结构的电子结构, 成键特性, 电荷分布, 振动特性及稳定性等进行分析。结果表明: 当团簇吸附 H 原子少于 N 原子数目时, 一般形成-NH 基; 随着团簇吸附 H 原子数目的增加, 当所有 N 原子吸 H 形成-NH 基后, 才有-NH 基吸附 H 原子形成-NH₂ 基; 但并不是所有-NH 基全部形成-NH₂ 基的饱和结构, 此时部分 H 原子会吸附于 Mg 原子上形成 MgH 结构。H 原子易吸附于凸出的、包含孤对电子的 N 原子上; 由于孤对电子间的排斥作用, H 原子的吸附位置呈相互远离趋势。团簇中 N-H 之间是共价键作用, 而 Mg-H 间是离子键作用, -NH 和-NH₂ 基在团簇中保持完整性, 团簇可以很好地描述晶体的储氢行为。

关键词: (Mg₃N₂)_nH_m 团簇; 吸附 H; 基态结构; 密度泛函理论

中图分类号: O641.12⁺1; O643.12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)05-1182-07

2002 年, Chen 等^[1]在《Nature》上发表论文首次提出 M-N-H(M 是指 I-IV 族和一些过渡族金属)系可作为储氢材料, 发现 Li₃N 理论储氢量可达到 10.4% (质量分数, 下同), 但存在储放氢反应温度高、动力学性能差等问题。为改善其储放氢性能, 人们用相同离子基团替代, 对 Mg-N-H 系和 Li-Mg-N-H 系等储氢材料进行了大量实验方面的研究。Hu 等^[2,3]对 Mg(NH₂)₂+MgH₂ 体系进行研究, 认为按 1:2 的比例混合理论上可以释放 7.4% 的氢气, Mg(NH₂)₂ 与 MgH₂ 按 1:2 充分混合释氢, 化学反应式为:



Pan 等^[4]研究了 Mg(BH₄)₂ 对 Li-Mg -N-H 系储氢性能的影响, 认为 Mg(BH₄)₂ 削弱了 Mg(NH₄)₂ 中的 N-H 键作用、提高了离子导电性, 从而导致吸放氢反应动力学的改善。此外, 人们还对过渡金属氯化物^[5]、过渡金属氮化物^[6]对 Li-Mg-N-H 的吸放氢行为的影响进行了研究。在理论研究方面, 人们很早就对 Mg₃N₂ 晶体和团簇的电子结构进行了计算研究^[7-9]。Imai 等^[7]用第一性原理方法计算了 Mg₃N₂ 晶体的电子结构, 认为其低温相是半导体。Fang 等^[8]用密度泛函理论计算了 Mg₃N₂ 晶体的电子结构和稳定性, 得到晶格参数和原子间距等。Niu 等^[9]用密度泛函理论的方法对 C 掺杂

在 Mg₃N₂ 中的电子结构和自旋极化性质进行了研究, 指出电子结构对掺杂位置很敏感, 在 C 掺杂的 Mg₃N₂ 结构中具有铁磁性。本研究小组对 Mg₃N₂ 团簇结构与性质^[10], 以及 Mg(NH₂)₂ 与 MgH₂ 放氢生成 Mg₃N₂ 和 H₂ 的反应机理^[11]分别进行了理论研究, 发现(Mg₃N₂)_n (n=1~4)团簇易形成笼状结构, 其最稳定构型中 N 原子配位数以 3、4 较多见。Mg(NH₂)₂/MgH₂ 放氢反应所释放的 H₂ 中, 2 个 H 原子分别来源于 Mg(NH₂)₂ 和 MgH₂, 弱化 N-H 键的作用可以提高 Mg(NH₂)₂/MgH₂ 体系的反应动力学性能。

近年来, 一些原子、分子或基团与团簇的相互作用引起了人们的关注, 团簇吸附 H 成为团簇科学的研究热点^[12,13]。Samolia 等^[14]对 ScAl₃ 和 H₂ 的相互作用进行了研究, 指出 ScAl₃ 可以吸收 6 个 H₂, 形成稳定的 ScAl₃H₁₂ 结构; Jena 等^[15]研究发现, Si₅Li₆ 可以吸附 14 个 H₂, 储氢质量分数为 13.3%, 而 Si₅Li₇⁺ 储氢质量分数为 15.25%; 此外人们还对 C@Al₁₂^[16]、Al_nV^[17] 和(GaN)_nH_m (n=1~4; m=1, 2)和(InN)_nH_m (n=1~4; m=1, 2)^[18]团簇的吸氢性能进行了分析讨论。考虑到 H 与 Mg₃N₂ 团簇相互作用的研究对理解体系的储氢量、储氢位置和储放氢反应过程等储氢性能有重要的指导意义, 本文采用密度泛函理论方法对 Mg₃N₂H_m (m=1~4)

收稿日期: 2015-05-12

基金项目: 国家自然科学基金(5156202); 甘肃省高校基本科研业务费(05-0342); 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室(兰州理工大学)开放基金(SKLAB02014004); 兰州市科技项目(2011-1-10); 兰州理工大学博士基金(BS200901)

作者简介: 陈玉红, 男, 1972 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学理学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-7841375, E-mail: chenyh@lut.cn

和 $(Mg_3N_2)_nH_m$ ($n=2\sim 4$, $m=1\sim 2$) 团簇的结构及性质进行了分析研究。

1 计算方法

密度泛函理论(DFT)中的杂化密度泛函(B3LYP)方法已广泛地应用于小分子团簇问题的研究^[10,18]。考虑计算精度及速度,本文采用密度泛函理论(DFT)中的杂化密度泛函(B3LYP)方法,使用 Gaussian09 程序,在 6-311G* 基组水平上优化得到了 $Mg_3N_2H_m$ ($m=1\sim 4$) 和 $(Mg_3N_2)_nH_m$ ($n=2\sim 4$, $m=1\sim 2$) 团簇的基态结构,通过计算其电子结构、成键特性、光谱特征、电荷分布特征和稳定性等,分析了其物理化学性质。具体计算中,用 $(Mg_3N_2)_n$ ($n=1\sim 4$) 团簇的各种稳定结构^[10]作为基本框架,分别在其端位、空位、桥位等不同的位置连接 H 原子,设计了 $Mg_3N_2H_m$ ($m=1\sim 4$) 和 $(Mg_3N_2)_nH_m$ ($n=2\sim 4$, $m=1\sim 2$) 团簇的多种可能的初始几何结构,并进行了全几何参数优化,优化后得到了多种稳定结构。 $(Mg_3N_2)_nH$ ($n=1\sim 4$) 和 $Mg_3N_2H_3$ 的自旋多重度选取为 2, 4, 6, $(Mg_3N_2)_nH_2$ ($n=1\sim 4$) 和 $Mg_3N_2H_4$ 的自旋多重度选取为 1, 3, 5 进行计算。所有计算工作均在甘肃省超级计算中心完成。

2 结果及讨论

2.1 $Mg_3N_2H_m$ ($m=1\sim 4$) 团簇的几何构型

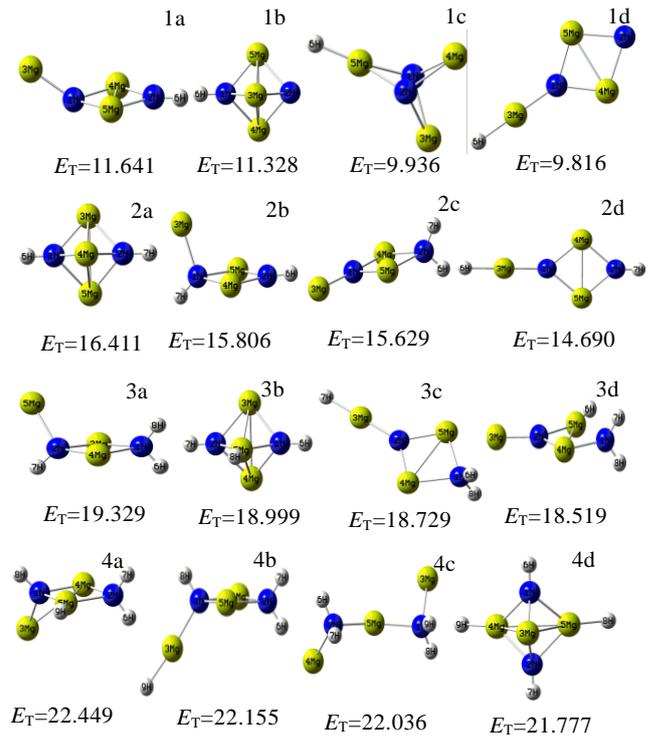
首先,研究了 Mg_3N_2 团簇吸附 H 原子的规律。图 1 按结合能从高到低的序列出了 $Mg_3N_2H_m$ ($m=1\sim 4$) 每类团簇中能量较低且对称性较高的 4 种团簇的几何结构及其结合能。结合能 E_T 由下式计算得到:

$$E_T = E_{(Mg_3N_2)_nH_m} - n(3E_{Mg} + 2E_N) - mE_H \quad (1)$$

其中 $E_{(Mg_3N_2)_nH_m}$ 为 $(Mg_3N_2)_nH_m$ 团簇的总能量, E_{Mg} 为 Mg 原子能量, E_N 为 N 原子能量, E_H 为 H 原子能量。

Mg_3N_2H 团簇优化后的稳定结构如图 1 中 1a~1d 所示,自旋多重度均为 2。以结合能为判据,构型 1a 最稳定,此结构中 H 吸附在 N 原子上,形成-NH 基,对称性点群为 C_s ,其几何参数如表 1 所示。分析发现, Mg_3N_2H 团簇中 H 原子既可以吸附在 N 原子上,也可吸附于 Mg 原子上,但吸附于 N 原子上形成-NH 基要比吸附在 Mg 原子更稳定。这与文献[18] 的报道中当 H 的个数为 1 时,加在 N 原子上比加在 M ($M=Ga, In$) 上稳定是一致的。

$Mg_3N_2H_2$ 团簇优化后的稳定结构如图 1 中 2a~2d 所示,自旋多重度均为 1。最稳定构型 2a 的对称性点群为 D_{3h} , 2 个 H 原子分别吸附在两侧 N 原子附近,形成 2 个-NH 基,其几何参数如表 1 所示。分析团簇的稳定性发现,2 个 H 原子分别形成 2 个-NH 基的团簇



错误!

图 1 $Mg_3N_2H_m$ ($m=1\sim 4$) 团簇最稳定结构的几何结构和结合能(eV)

Fig.1 Geometrical structures and binding energy (eV) of the ground state structures in $Mg_3N_2H_m$ ($m=1\sim 4$) clusters

最稳定,其次是形成-NH₂基的团簇,形成 1 个-NH 基而另 1 个 H 原子吸附于 Mg 原子上的团簇稳定性最差。

$Mg_3N_2H_3$ 团簇优化后的稳定结构如图 1 中 3a~3d 所示,自旋多重度均为 2。最稳定构型 3a 中形成了 1 个-NH 基和 1 个-NH₂基,其几何参数如表 1 所示。通过团簇的稳定性分析可知,团簇中 3 个 H 原子最易形成 1 个-NH₂基和 1 个-NH 基,而形成 2 个-NH 基和 MgH 结构的团簇稳定性较差,形成-NH₂基和 MgH 结构的团簇稳定性最差。

$Mg_3N_2H_4$ 团簇优化后的稳定结构如图 1 中 4a~4d 所示,自旋多重度均为 1。最稳定构型 4a(几何参数如表 1 所示)和次稳定构型 4b 均形成了 1 个-NH₂基和 1 个-NH 基,以及 1 个 MgH 结构,并没有形成 2 个-NH₂基的饱和结构,而形成 2 个-NH₂基的 4c 结构稳定性较差,形成 2 个-NH 基和 2 个 MgH 结构的 4d 团簇稳定性最差。

综上所述, H 原子易吸附于团簇中的 N 原子上形成-NH 和-NH₂基,并且 H 原子的吸附对主团簇 Mg_3N_2 几何结构的影响较大。当团簇吸附 H 原子少于 N 原子数目时,一般形成-NH 基。随着团簇吸附 H 原子数目的增加,当所有 N 原子吸附 H 形成-NH 基后,才有

表 1 $Mg_3N_2H_m$ ($m=1\sim 4$)和 $(Mg_3N_2)_nH_m$ ($n=2\sim 4, m=1\sim 2$)团簇最稳定结构的几何参数

Table 1 Geometric parameters of the most stable structures in $Mg_3N_2H_m$ ($m=1\sim 4$) and $(Mg_3N_2)_nH_m$ ($n=2\sim 4, m=1\sim 2$) clusters

Cluster	Symmetry	Bond length/nm	Bond angle/(°)
Mg_3N_2H	C_s	1N-4Mg 0.199	A(4,2,5) 80.4
		1N-3Mg 0.190	A(4,2,6) 139.7
		2N-6H 0.101	
$Mg_3N_2H_2$	D_{3h}	1N-3Mg 0.205	A(1,3,2) 79.8
		1N-6H 0.102	A(6,1,3) 129.9
		3Mg-4Mg 0.272	
$Mg_3N_2H_3$	C_1	1N-4Mg 0.214	A(1,4,2) 90.4
		2N-4Mg 0.205	A(3,1,4) 86.3
		1N-6H 0.102	A(6,1,8) 104.4
$Mg_3N_2H_4$	C_1	2N-7H 0.103	
		1N-4Mg 0.202	A(4,2,5) 85.7
		2N-4Mg 0.204	A(6,2,7) 104.2
$(Mg_3N_2)_2H$	C_{3v}	1N-8H 0.102	
		5Mg-9H 0.173	
		2N-6H 0.102	
$(Mg_3N_2)_3H$	C_s	3N-6Mg 0.206	A(10,3,9) 98.2
		3N-11H 0.102	A(11,3,9) 119.2
		6N-11Mg 0.204	A(16,6,9) 117.5
$(Mg_3N_2)_4H$	C_{2v}	6N-9Mg 0.205	A(12,6,9) 99.8
		6N-16H 0.102	
		4N-17Mg 0.208	A(21,4,15) 112.9
$(Mg_3N_2)_2H_2$	C_{2h}	4N-15Mg 0.228	A(21,4,9) 125.1
		4N-21H 0.102	
		2N-6Mg 0.203	A(12,2,9) 121.5
$(Mg_3N_2)_3H_2$	C_1	2N-10Mg 0.212	A(12,2,10) 131.2
		2N-12H 0.102	
		1N-17H 0.102	A(1,17,12) 115.3
$(Mg_3N_2)_4H_2$	C_s	6N-16H 0.102	A(16,6,9) 118.4
		6N-9Mg 0.201	A(16,6,11) 122.4
		6N-11Mg 0.204	
$(Mg_3N_2)_4H_2$	C_s	4N-15Mg 0.227	A(15,4,20) 134.0
		4N-9Mg 0.208	A(21,4,17) 125.0
		4N-21H 0.102	A(14,8,22) 116.5
		8N-22H 0.102	

-NH 基吸附 H 原子, 开始形成-NH₂ 基。但并不是所有 -NH 基都形成-NH₂ 基的饱和结构, 此时部分 H 原子会吸附于 Mg 原子上形成 MgH 结构, 也就是说, Mg₃N₂ 储氢不仅在 -NH 基和-NH₂ 基, 也可储存在 Mg 位置。

为了确定哪些位置的 N 原子更易吸 H, 以及吸附后 H 原子(-NH 基)之间的相互作用, 进一步对 (Mg₃N₂)_nH 和 (Mg₃N₂)_nH₂ ($n=1\sim 4$) 团簇的结构与性能进行了计算分析。

2.2 (Mg₃N₂)_nH_m ($n=2\sim 4, m=1\sim 2$) 团簇的几何构型

图 2 按结合能从高到低的顺序列出了 (Mg₃N₂)_nH ($n=2\sim 4$) 每类团簇中能量较低且对称性较高的几种团簇的几何结构及其结合能, 这些结构自旋多重度均为 2, 各团簇最稳定结构的几何参数列于表 1 中。分析

错误!

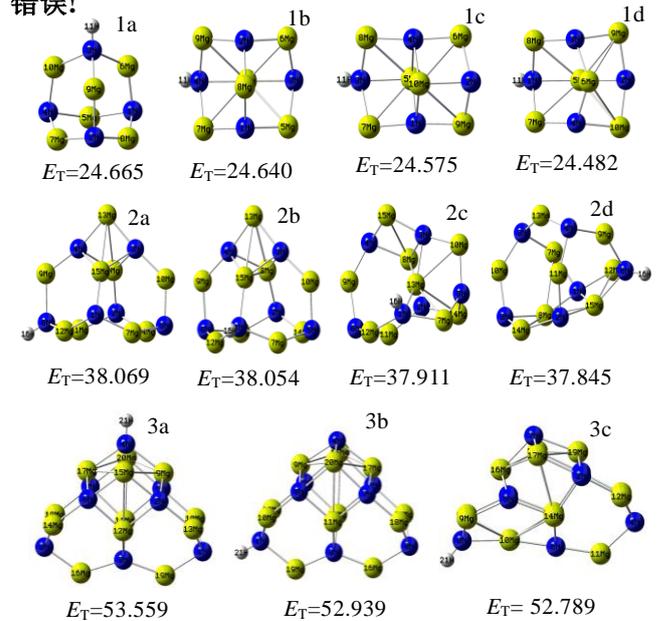


图 2 (Mg₃N₂)_nH ($n=2\sim 4$) 团簇最稳定结构的几何结构及结合能(eV)

Fig.2 Geometrical structures and binding energy (eV) of the ground state structures in (Mg₃N₂)_nH ($n=2\sim 4$) clusters

(Mg₃N₂)_nH ($n=1\sim 4$) 团簇发现, H 原子易吸附于凸出的 N 原子形成-NH, 桥位的 N 原子不易吸 H; 而从 (Mg₃N₂)₄H 团簇看, 4 配位的 N 原子比 3 配位的更易吸附 H。团簇吸 H 后 N 原子一般形成 4, 5 配位。当 $n \geq 2$ 时, (Mg₃N₂)_nH 团簇均在 (Mg₃N₂)_n 团簇最稳定结构^[10]的基础上吸氢形成, 吸 H 后主团簇 (Mg₃N₂)_n 保持结构基本不变, 弛豫很小。说明随着团簇的生长, H 原子的吸附对 (Mg₃N₂)_n 团簇的影响越来越小。

图 3 按结合能从高到低的顺序列出了 (Mg₃N₂)_nH₂ ($n=2\sim 4$) 每类团簇中能量较低且对称性较高的 3 种团簇的几何结构及其结合能, 这些结构自旋多重度均为 1, 各团簇最稳定结构的几何参数列于表 1 中。分析 (Mg₃N₂)_nH₂ ($n=1\sim 4$) 团簇结构发现, 2 个 H 原子易吸附在凸出的 N 原子周围, 形成-NH, 且 2 个 -NH 呈远离的趋势。随着团簇的生长, 当有较多可以吸附的位置时, H 原子趋向于吸附在非对称的一些 N 原子上。

综上, 可以预测 Mg₃N₂ 材料体系的储氢过程: 材料中已有 H 原子占位的情况下, 后来进入的 H 原子吸附在远离-NH 基的 N 原子上, 并且首先吸附在非等价位置; 在储氢量较小时, 该规律有利于 H 原子均匀分布在体系中。随着储氢量的增加, 所有 H 原子吸氢形成-NH 基后, -NH 基吸附 H 原子可以形成-NH₂ 基, 此时部分 H 原子会吸附于 Mg 原子上形成 MgH 结构。

(Mg₃N₂)_nH_m ($n=1\sim 4, m=1\sim 2$) 团簇最稳定结构形成

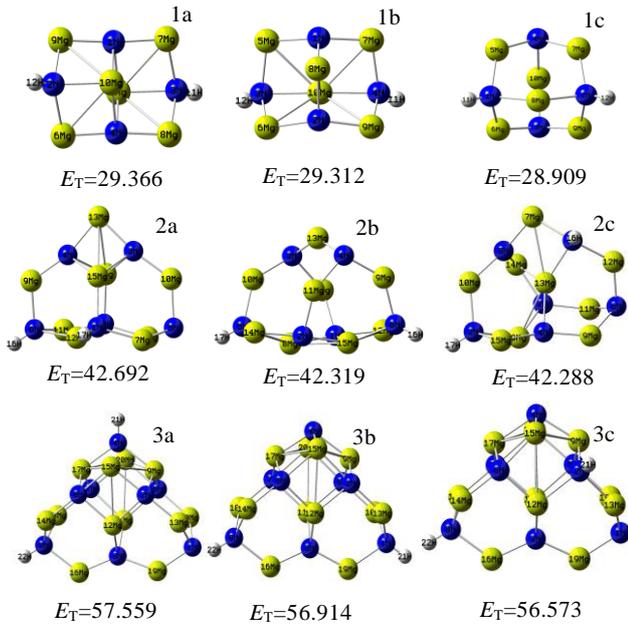


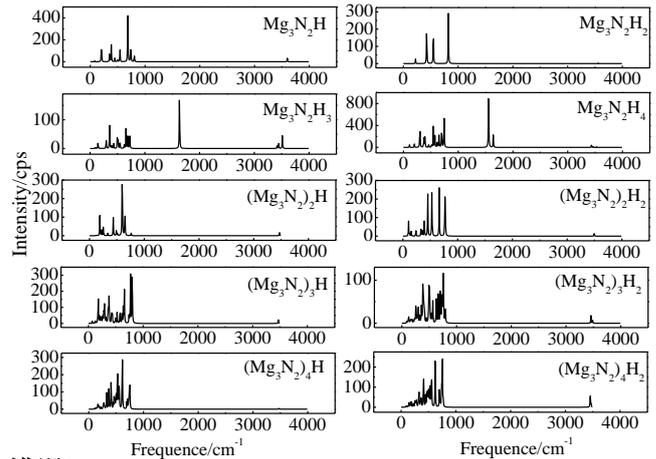
图 3 $(Mg_3N_2)_nH_m$ ($n=2\sim 4$)最稳定结构的几何结构及结合能(eV)
Fig.3 Geometrical structures and binding energy (eV) of the ground state structures in $(Mg_3N_2)_nH_m$ ($n=2\sim 4$) clusters

的-NH基中, N-H键长为0.101~0.102 nm, 与文献[18]的报道中的 $(GaN)_nH_m$ 的N-H键长在0.1015和0.1029 nm范围内和 $(InN)_nH_m$ 的N-H键长在0.1022和0.1033 nm范围内及 $Li_2Mg(NH)_2$ 晶体结构^[19]中N-H原子间距0.103 nm基本符合; 而 $Mg_3N_2H_3$ 和 $Mg_3N_2H_4$ 团簇最稳定结构中-NH₂基部分, N-H键长为0.102 nm, H-N-H键角为104.2°~104.4°, 与 $Mg(NH)_2$ 晶体结构^[20]中N-H原子间距0.094 nm和H-N-H键角104.1°基本符合, 说明-NH、-NH₂基在团簇和晶体中结构基本一致。

2.3 团簇的振动光谱

用B3LYP方法在6-311G*水平上对 $Mg_3N_2H_m$ ($m=1\sim 4$)和 $(Mg_3N_2)_nH_m$ ($n=2\sim 4, m=1\sim 2$)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, 其IR光谱如图4所示。最小振动频率可以反映所得结构是否存在虚频。由图中可知, 各稳定构型中最小振动频率均大于0, 表明各团簇结构均为势能面上的极小点。

计算结果表明, $Mg_3N_2H_m$ ($m=1\sim 4$)和 $(Mg_3N_2)_nH_m$ ($n=2\sim 4, m=1\sim 2$)团簇的IR谱主要集中在57.17~823.37 cm^{-1} 、1555.16~1640.37 cm^{-1} 和3417.46~3600.20 cm^{-1} 3段, 其中57.17~823.37 cm^{-1} 段主要是 $(Mg_3N_2)_n$ 团簇的各种振动模式, 3417.46~3600.20 cm^{-1} 段为N-H键的伸缩振动(包括-NH₂基中N-H键的对称和反对称伸缩振动); $Mg_3N_2H_3$ 和 $Mg_3N_2H_4$ 团簇由于形成了-NH₂基, 在1555.16~1640.37 cm^{-1} 段存在1个H-N-H键的弯曲振动模式, 该段还包含了1个Mg-H键的伸缩振动模



错误!

图 4 $Mg_3N_2H_m$ ($m=1\sim 4$)和 $(Mg_3N_2)_nH_m$ ($n=2\sim 4, m=1\sim 2$)团簇最稳定结构的 IR 光谱

Fig.4 IR spectra of the most stable structure in $Mg_3N_2H_m$ ($m=1\sim 4$) and $(Mg_3N_2)_nH_m$ ($n=2\sim 4, m=1\sim 2$) clusters

式, 后两段主要是-NH和-NH₂基的特征谱。利用B3LYP/6-311G*方法的频率修正因子0.9663修正后, N-H的伸缩振动位于3302.29~3478.87 cm^{-1} , H-N-H键弯曲振动模式为1502.75~1585.09 cm^{-1} 处与文献[21]给出的 Li_2NH 晶体中-NH的特征峰3180和3250 cm^{-1} 、以及文献[22]给出的 $Mg(NH)_2$ 晶体中对称的-NH伸缩振动模式位于3274 cm^{-1} 和文献[23]给出的 $NaNH_2$ 晶体中-NH₂基的基本振动频率为3212.5、1539.5和3263.0 cm^{-1} 基本符合, 进一步说明-NH和-NH₂基在团簇中保持完整性, 与晶体中行为一致。

各团簇的IR最强振动峰主要集中在57.17~823.37 cm^{-1} 段, 主要是Mg-N键的伸缩振动。当团簇中H原子数目增加, 团簇中形成-NH₂基时, $Mg_3N_2H_3$ 团簇的最强振动峰位于1634.20 cm^{-1} , 为H-N-H键的弯曲振动。当团簇中H原子数目继续增加, 团簇中形成Mg-H键时, $Mg_3N_2H_4$ 团簇的最强振动峰位于1555.16 cm^{-1} , 为Mg-H键的伸缩振动。

2.4 团簇的自然电荷分析

用B3LYP方法在6-311G*水平上, 用自然键轨道(NBO)方法对 $Mg_3N_2H_m$ ($m=1\sim 4$)和 $(Mg_3N_2)_nH_m$ ($n=2\sim 4, m=1\sim 2$)团簇最稳定结构的自然电荷进行了分析。表2列出了团簇最稳定结构中各原子上的净电荷分布。可以看出: 在Mg、N和H相互作用形成团簇的过程中, 发生原子间的电荷转移。这种电荷转移的作用使得团簇中N原子呈负电性, Mg和H原子显正电性。N原子的自然电荷在-2.026~-1.453e之间, 平均自然电荷为-1.804e; Mg原子的自然电荷在+0.464~+1.303e之间, 平均自然电荷为+1.110e; $Mg_3N_2H_4$ 中有1个H原子

表 2 $Mg_3N_2H_m(m=1\sim 4)$ 和 $(Mg_3N_2)_nH_m(n=2\sim 4, m=1\sim 2)$ 团簇最稳定构型中各原子的电荷(Q/e)

Table 2 Atomic charge in the most stable structure in $Mg_3N_2H_m(m=1\sim 4)$ and $(Mg_3N_2)_nH_m(n=2\sim 4, m=1\sim 2)$ clusters (Q/e)

Cluster	Nature charge of atom		
Mg_3N_2H	1N: -1.849	3Mg: 0.641	6H: 0.354
	2N: -1.607	4Mg: 1.230	
$Mg_3N_2H_2$	1N: -1.676	3Mg: 0.871	6H: 0.369
	1N: -1.453	3Mg: 0.901	6H: 0.372
$Mg_3N_2H_3$	2N: -1.826	4Mg: 0.785	7H: 0.377
		5Mg: 0.472	
$Mg_3N_2H_4$	1N: -1.817	3Mg: 0.464	6H: 0.370
	2N: -1.441	4Mg: 1.007	8H: 0.378
		5Mg: 1.251	9H: -0.583
$(Mg_3N_2)_2H$	1N: -1.805	5Mg: 1.156	11H: 0.379
	3N: -1.732	9Mg: 1.100	
$(Mg_3N_2)_2H_2$	1N: -1.893	5Mg: 0.928	11H: 0.372
	2N: -1.698	6Mg: 1.146	
$(Mg_3N_2)_3H$	1N: -1.835	9Mg: 1.175	16H: 0.380
	5N: -1.821	11Mg: 1.196	
	6N: -1.755	13Mg: 1.136	
$(Mg_3N_2)_3H_2$	1N: -1.732	7Mg: 1.229	16H: 0.376
	2N: -1.976	9Mg: 1.251	17H: 0.378
	5N: -1.857	11Mg: 1.049	
	6N: -1.731	12Mg: 1.163	15Mg: 1.109
$(Mg_3N_2)_4H$	3N: -1.957	9Mg: 1.119	21H: 0.372
	4N: -1.652	15Mg: 1.295	
$(Mg_3N_2)_4H_2$	3N: -2.026	9Mg: 1.132	21H: 0.373
	4N: -1.663	14Mg: 1.149	22H: 0.382
	5N: -1.892	15Mg: 1.303	
	8N: -1.777	16Mg: 1.058	

吸附在 Mg 原子上, 自然电荷为 $-0.583 e$, 其他 H 原子均吸附在 N 原子上, 自然电荷均为正电荷, 在 $0.354\sim 0.382 e$ 之间, 平均自然电荷为 $0.373 e$ 。团簇中 Mg 原子和 -NH 及 -NH₂ 相互作用呈现较强的离子性, 而 -NH 和 -NH₂ 呈现共价性。与文献[10]中 N、Mg 原子平均自然电荷 $-2.06 e$ 和 $1.37 e$ 相比, 电荷转移明显有所减少。进一步分析发现: 易吸附氢的 N 原子(如 $(Mg_3N_2)_3$ 团簇中的 5N、6N 和 $(Mg_3N_2)_4$ 团簇中的 1N、4N、8N 中均包含有 1 对孤对电子, 由于孤对电子间的排斥作用, H 原子的吸附位置呈相互远离趋势; 同时由于吸氢后孤对电子的方位指向团簇中心, 使得团簇中 Mg-N 键增大, Mg、N 原子相互作用削弱, 电荷转移减少。Mg、H 之间是离子键作用, 故吸附在 Mg 上的 H 原子更易释放。

2.5 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, 如团簇的垂直电离势(E_{IP})、能隙(E_g)、平均结合能(E_{av})和费米能(E_F)等。用 B3LYP 方法在 6-311G*

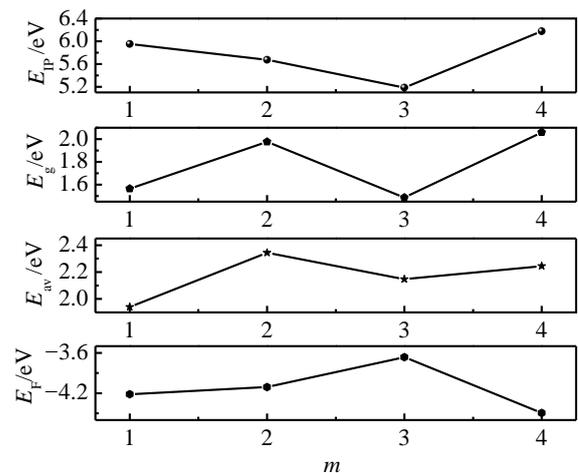
水平上对 E_{IP} 、 E_g 、 E_{av} 和 E_F 进行了计算, 计算公式为:

$$E_{IP} = E_{(Mg_3N_2)_nH_m} - E_{(Mg_3N_2)_nH_m^+} \quad (2)$$

$$E_g = E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO}) \quad (3)$$

其中 $E_{(Mg_3N_2)_nH_m}$ 为 $(Mg_3N_2)_nH_m$ 团簇的总能量, $E_{(Mg_3N_2)_nH_m^+}$ 为 $(Mg_3N_2)_nH_m^+$ 团簇的总能量; $E(\text{HOMO})$ 为最高占据轨道的能量, $E(\text{LUMO})$ 为最低未占据轨道的能量; 费米能(E_F)定义为最高占据轨道的能量; E_{av} 为平均结合能, 为团簇结合能除以原子数。

$Mg_3N_2H_m(m=1\sim 4)$ 团簇的 E_{IP} 、 E_g 、 E_{av} 和 E_F 随团簇尺寸的变化关系如图 5 所示。可以看出, 团簇的 E_{IP} 、



错误!

图 5 $Mg_3N_2H_m(m=1\sim 4)$ 团簇的 E_{IP} 、 E_g 、 E_{av} 和 E_F 随团簇尺寸的变化

Fig.5 E_{IP} , E_g , E_{av} and E_F vs. the most stable cluster size of $Mg_3N_2H_m(m=1\sim 4)$

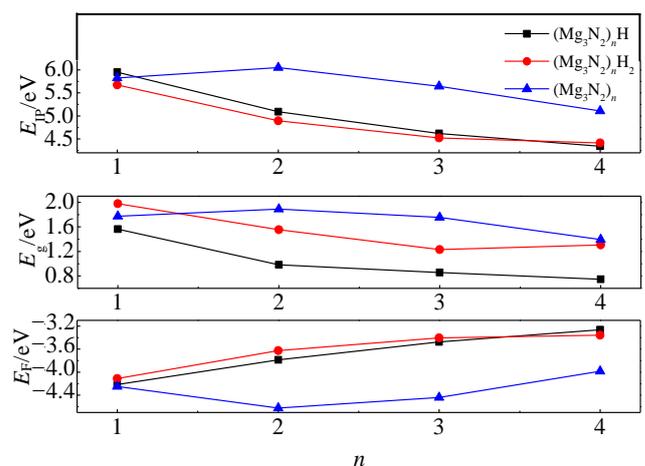


图 6 $(Mg_3N_2)_n$ 和 $(Mg_3N_2)_nH_m(n=1\sim 4, m=1\sim 2)$ 团簇的 E_{IP} 、 E_g 和 E_F 随团簇尺寸的变化

Fig.6 E_{IP} , E_g and E_F vs. the most stable cluster size of $(Mg_3N_2)_n$ and $(Mg_3N_2)_nH_m(n=1\sim 4, m=1\sim 2)$

E_g 、 E_{av} 和 E_F 随团簇尺寸变化显示出很好的相关性。 E_g 和 E_{av} 具有一定的奇偶震荡效应, n 为偶数时团簇具有相对较大的平均结合能和能隙值, 表明其具有相对较高的动力学稳定性。 $Mg_3N_2H_3$ 团簇具有相对较小的电离势、平均结合能和能隙值以及较高的费米能, 表明其化学活性相对较好。

$(Mg_3N_2)_n^{[10]}$ 和 $(Mg_3N_2)_nH_m (n=1\sim 4, m=1\sim 2)$ 团簇的 E_{IP} 、 E_g 和 E_F 随团簇尺寸的变化关系如图 6 所示。可以看出, 随着团簇的生长, 吸氢后 $(Mg_3N_2)_nH_m (n=2\sim 4, m=1\sim 2)$ 团簇的 E_{IP} 和 E_g 减小, E_F 增大, 表明吸氢增加了其化学活性, 降低了团簇的稳定性。

3 结 论

1) Mg_3N_2 储氢主要在 N 位置, 形成 -NH 和 -NH₂ 基, 也可储存在 Mg 位置。体系吸氢最先形成 -NH 基, 后来进入的 H 原子吸附在远离 -NH 基的 N 原子上, 并且首先吸附在非等价位置。随着储氢量的增加, 所有 H 原子吸氢形成 -NH 基后, -NH 基吸附 H 原子可以形成 -NH₂ 基, 此时部分 H 原子会吸附于 Mg 原子上形成 MgH 结构。

2) H 原子易吸附于凸出的、包含有 1 对孤对电子的 N 原子上。由于孤对电子间的排斥作用, H 原子的吸附位置呈相互远离趋势; 在储氢量较小时, 该规律有利于 H 原子均匀分布在体系中。

3) 随着团簇的生长, H 原子的吸附对主团簇 $(Mg_3N_2)_n$ 的影响越来越小, 吸 H 后主团簇保持结构基本不变, 弛豫很小。

4) 在 Mg、N 和 H 相互作用形成团簇的过程中, 发生了原子间的电子转移。N-H 之间是共价键作用, 而 Mg-H 间是离子键作用, 故吸附在 Mg 上的 H 原子更易释放。

5) 几何结构和光谱分析均表明: -NH 和 -NH₂ 基在团簇中保持完整性, 与晶体中行为一致, 而 Mg_3N_2 储氢主要在 -NH 和 -NH₂ 基中, 故团簇可以很好地描述晶体的储氢行为。

致 谢: 本计算工作全部在甘肃省超级计算中心完成, 感谢其大力支持。

参考文献 References

[1] Chen P, Xiong Z T, Luo J Z *et al.* *Nature*[J], 2002, 420: 302
[2] Hu J J, Xiong Z T, Wu G T *et al.* *J Power Sources*[J], 2006,

159(1): 120

- [3] Hu J J, Wu G T, Liu Y F *et al.* *J Phy Chem B*[J], 2006, 110(30): 14 688
[4] Pan H G, Shi S B, Liu Y F *et al.* *Int J Inorganic Chemistry*[J], 2013, 42: 3802
[5] Price C, Gray J, Jr J R *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 2012, 37: 2742
[6] Ma L P, Wang P, Dai H B *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2009, 468: 21
[7] Imai Y, Watanabe A. *Master Sci* [J], 2006, 41: 2435
[8] Fang C M, Ramanujachary K V, Hintzen H T *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2003, 351: 72
[9] Niu C W, Yang K S, Lv Y B *et al.* *Solid State Commun*[J], 2010, 150: 2223
[10] Chen Yuhong(陈玉红), Kang Long(康 龙), Zhang Cairong(张材荣) *et al.* *Chinese J Inorg Chem*(无机化学学报)[J], 2008, 24(7): 1029
[11] Chen Yuhong(陈玉红), Gao Hedeng(高合登), Yang Liang(杨亮) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(3): 631
[12] Huang Haishen(黄海深), Wang Xiaoman(王小满), Zhao Dongqiu(赵冬秋) *et al.* *Acta phys Sin*(物理学报)[J], 2012, 61(7): 73 101
[13] Banerjee S, Periyasamy G, Pati S K. *Phys Chem Chem Phys* [J], 2013, 15: 8303
[14] Samolia M, Kumar T J D. *J Alloy Compd*[J], 2013, 552: 457
[15] Jena N K, Srinivasu K, Chosh S K. *J Chem Sci*[J], 2012, 124(1): 255
[16] Lu Qiliang(卢其亮), Luo Qiquan(罗其全), Chen Lili(陈莉莉). *Acta Phys Sin*(物理学报)[J], 2010, 59(1): 234
[17] Guo L, Yang Y F. *Int J Hydrogen Energy* [J], 2013, 38: 3640
[18] Ji Yongjun(纪永军), Wu Haishun(武海顺), Zhang Fuqiang(张富强) *et al.* *Acta Phys Chim Sin*(物理化学学报)[J], 2008, 24(2): 257
[19] Velikokhatnyi O I, Kumta P N. *Mater Sci* [J], 2007, 140: 114
[20] Jacobs H Z. *Anorg Allg Chem*[J], 1971, 382: 97
[21] Kojima Y, Kawai Y. *J Alloy Compd*[J], 2005, 395: 236
[22] Linde G, Juza R Z. *Anorg Allg Chem*[J], 1974, 409(2): 199
[23] Joseph W H, George C P. *Spectrochim Acta*[J], 1965, 21(5): 877

Research on Mg_3N_2 Clusters Adsorbing H by Density Functional Theory

Chen Yuhong^{1,2}, Li Wenqiang¹, Zhang Meiling¹, Zhang Cairong^{1,2}, Kang Long², Luo Yongchun²

(1. Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Possible geometrical structure, relative stabilities of $\text{Mg}_3\text{N}_2\text{H}_m$ ($m=1\sim 4$) and $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n\text{H}_m$ ($n=2\sim 4, m=1\sim 2$) clusters were studied by a density functional theory B3LYP method with 6-311G* basis set level. For the most stable isomers of $\text{Mg}_3\text{N}_2\text{H}_m$ ($m=1\sim 4$) and $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n\text{H}_m$ ($n=2\sim 4, m=1\sim 2$) clusters, the electronic structure, bonding characteristics, charge distribution, vibrational properties and relative stabilities were analyzed. When the adsorbed H atoms are less than N atoms, it mainly forms -NH group. And then some H atoms are adsorbed by the -NH groups and it forms -NH₂ groups while some other H atoms are adsorbed by Mg to form MgH with all the N atoms bond as -NH. H atom is easily adsorbed on N atom which is projecting and contains the lone pair electrons. Due to the repulsion between the lone pair electrons, the adsorption positions of H atoms are away from each other. The N-H bond in clusters shows covalent interaction, while the Mg-H shows ionic bond interaction. The properties of -NH and -NH₂ group are consistent with that of crystals, so the cluster can describe the behavior of the hydrogen storage in crystals.

Key words: $(\text{Mg}_3\text{N}_2)_n\text{H}_m$ clusters; adsorbed H; ground state structure; density functional theory

Corresponding author: Chen Yuhong, Ph. D., Professor, School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-7841357, E-mail: chenyh@lut.cn