H₂ 分子在 Mg₃N₂ 表面吸附的第一性原理研究

陈玉红^{*,a,b} 刘婷婷^{a,b} 张梅玲^b 元丽华^b 张材荣^{a,b}

(^a 兰州理工大学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 730050)

(^b 兰州理工大学理学院 兰州 730050)

摘要 采用第一性原理方法, 通过计算表面能确定 Mg₃N₂(011) 为最稳定的吸附表面, 分别研究了 H₂ 分子在 Mg₃N₂(011) 三种终止表面的吸附性质. 研究发现 H₂ 分子平行表面放置更有利于吸附, 表面能最低的终止表面 Model II 上吸附 H₂ 分子最稳定, 主要存在三种化学吸附方式: 第一种吸附方式, H₂ 分子解离成 2 个 H 原子分别吸附在 N 原子上形成双 NH 基, 这是最佳吸附方式; 此时 H₂ 分子与 Mg₃N₂ 表面间主要是 H 原子的 1s 轨道和 N 原子的 2s、2p 轨道发生作用, N—H 之间为典型的共价键. 第二种吸附方式中 H₂ 分子部分解离, 两个 H 原子吸附在同一个 N 原子上形成 NH₂ 基. 第三种吸附方式中 H₂ 分子解离成两个 H 原子, 一个 H 原子和表面 N 原子作用形成 NH 基, 另一个 H 原子和表面 Mg 原子作用形成 MgH 结构. 三种吸附方式不存在竞争关系, 形成双 NH 基的吸附方式反应能垒最低, 最容易发生. 除此之外 H₂ 还能以分子的形式吸附在晶体表面, 形成物理吸附.

关键词 密度泛函理论; Mg₃N₂; 吸附; H₂

First Principles Study on the Adsorption of H₂ Molecules on Mg₃N₂ Surface

Chen, Yuhong^{*,a,b} Liu, Tingting^{a,b} Zhang, Meiling^b Yuan, Lihua^b Zhang, Cairong^{a,b}

(^a State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

(^b School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract The first principles density theory calculations have been performed to investigate different Mg₃N₂ surface and the corresponding properties of H₂ adsorption. The calculation of surface energy present that Mg₃N₂(011) is the most stable surface. The result show that the H₂ parallel to the surface is a favorable adsorption and the most stable structure is H₂ adsorbed onto the Model II surface, which have the lowest energy. There are three main modes of chemical adsorption: The first adsorption mode is that H₂ is dissociated into two H, and each H connect with N atom respectively to form double NH. This is the best adsorption model, which mainly results from the interaction between the H 1s orbit and N 1s, 2p orbits. By the analysis of the charge distribution variation H atom and N atom lose electrons, Mg obtain electrons. The second mode, H₂ dissociated partly and the two H are adsorbed onto the same N forming one NH₂, forms covalent bond. From the analysis of the bond population, we conclude that the covalent bonds strengthen the structure of NH. In other words, the hydrogen desorption of NH₂ is easier than NH. H₂ is fully dissociated in the third mode. One H atom is adsorbed onto N forming a NH group, which is connected by covalent bond, while the other H atom is adsorbed onto Mg forming MgH, which is forming ionic bond. The reaction energy barrier show that there is no competition among the three adsorption modes. The model of forming two NH is the easiest pathway, which have the lowest reaction energy barrier of 0.848 eV. The second is that the adsorption of H₂ molecules on the surface forming NH₂ have the reaction energy barrier of 1.596 eV. The most unlikely adsorption model is that H₂ is dissociated and forming the structure of NH+MgH, which have the reaction energy barrier of 5.495 eV. In addition, H₂ also can be physically adsorbed onto Mg₃N₂(011) surface.

Keywords density functional theory; Mg₃N₂; adsorption; H₂

1 引言

随着全球经济的快速发展, 环境污染加重, 人类对新能源的需求与日俱增. 在众多新能源中, 氢能因其清洁、丰富和可再生等优越性, 被认为是最具发展潜力的

能源之一. 氢的储存是氢能发展中最关键的技术难题之一. 目前国内外已开发和应用用于 Ni/MH 电池的储氢材料有 La 系混合稀土系(AB₅ 型)和 Zr-Ti-V 系(AB₂ 型)合金, 前者活化性能好, 动力学反应快, 但合金最大

* E-mail: chenylh@lut.cn

Received March 16, 2017; published April 17, 2017.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51562022), the State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology (No. SKLAB02014004), Basic scientific Research foundation for Gansu University of China (No. 05-0342), Special Program for Applied Research on Super Computation of the NSFC-Guangdong Joint Fund (the second phase).

国家自然科学基金(No. 51562022)、省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室开放基金(No. SKLAB02014004)、甘肃省高校基本科研业务费项目(No. 05-0342)和 NSFC-广东联合基金(第 2 期)超级计算科学应用研究专项资助项目.

吸氢量小, 能量密度相对较低^[1]. Zr-Ti-V 系合金相对 AB₅ 型合金具有较大的储氢量, 循环寿命长, 但其活化性能和放氢动力学性能不太理想^[2]. 近年来国际上研究较多的轻质 Mg 基和钒-钛系 BCC 固溶体合金具有吸氢量大, 单位重量储氢密度高的特点, 但 Mg 基合金存在常温常压下吸放氢缓慢及电极合金循环寿命差的问题^[3], Ti-V-Mn 系固溶体合金存在活化性能和动力学性能不佳的问题, 而且 Ti、V 元素由于熔点高、活性大、成本高, 给合金的制备和应用也带来了诸多问题^[4]. 新型化学储氢材料氨硼烷^[5]具有较高的含氢密度和化学稳定性, 在车载氢源有着广泛的应用前景, 但其放氢动力学性能差、存在杂质气体污染、价格昂贵等问题. 纳米碳新型储氢材料^[6]是当下的研究热点, 但其与 H₂ 分子间作用力弱, 理论上常采用过渡金属修饰, 以改善其储氢性能, 与传统储氢材料相比还存在许多应用上的困难. 因此, 人们对储氢材料的相关研究从未中断. 储放氢可逆性和高储氢量是储氢材料必须兼顾的重要特性, 目前部分 M-N-H 系络合物(M 一般为 IA、IIA、IIIA 族轻金属)可以同时满足这两个要求.

2002 年 Chen 等^[7]提出 M-N-H 系络合物可作为储氢材料, 他们主要研究了 Li-N-H 系材料的储氢性能^[8], 其可逆储放氢量可达 10.4 wt%. 尽管 Li-N-H 系络合物储氢材料有储氢量高且可逆储氢的优点, 但其放氢温度高, 吸放氢动力学性能较差. 因此, 人们设想能否用其他有部分相同离子基团的化合物替代来改善吸放氢动力学性能. Chen 等^[7]用实验的方法尝试 Ca-N-H 系络合物作为储氢材料, 但其储氢量大约 1.9 wt%, 反应温度高达 350~600 °C. Hu 等^[9,10]研究了 Mg-N-H 系络合物的储氢性能, 发现其储放氢可逆性良好, Mg(NH₂)₂ 与 MgH₂ 按 1:2 充分混合, Mg(NH₂)₂ 大约在 400 K 开始分解, 放氢后的最终产物是 Mg₃N₂, 其可逆反应方程式为:

Xiong 等^[11]以 Mg(NH₂) 替代 LiNH₂ 发现, 该体系可逆性储放氢反应在 110~200 °C 范围内完成, 且可逆储放氢量达 4.5 wt%. 本课题组^[12,13]前期通过第一性原理方法计算 M-N-H 系(M=Li、Na、Ca、Mg)储氢材料的晶体结构、表面吸附特性和反应焓等性质, 发现 Mg-N-H 系材料的储放氢反应的可逆性较好, 而且 Mg 原子替代可以降低 Li₃N/H₂ 体系的反应焓, 削弱 N—H 键, 有利于放氢反应. Zhang 等^[14]通过计算 Mg 部分取代 LiNH₂ 中的 Li 后体系的能量等性质, 认为用 Mg 取代 Li 会降低 NH₂ 的稳定性、从而降低放氢温度. 陈云贵等^[15,16]还运用第一性原理方法计算了 Li-N-H 和 Li-Mg-N-H 系储氢化合物的电子结构、化学键、热稳定性和吸放氢反应焓等, 结果与实验对应得很好. Zhang 等^[17]运用第一性原理研究了过渡金属原子掺杂 MgH₂ 储氢体系的几何结构、电子结构, 表明掺杂体系稳定性降

低, 放氢性能提高. 可见 Mg-N-H 系络合物储氢材料比 Li-N-H 系储放氢性能更加优越, 但 M-N-H 系络合物储氢材料的理论研究主要集中在 Li-N-H 系, 对 Mg-N-H 系储氢性能理论研究相对较少. Mg₃N₂ 可以作为新型储氢材料, 但其吸附方式、吸附位置、吸附性能等基础性问题尚不明确, 为此本文运用第一性原理方法研究了 H₂ 分子在 Mg₃N₂ 晶体表面的解离过程、吸附路径及储氢机理, 期望为后续研究奠定基础, 为进一步实验研究提供理论依据.

2 计算方法与模型

2.1 计算参数设置

计算采用基于密度泛函理论的 Material Studio 6.1 软件包中的 Castep^[18] 计算程序, 运用周期性边界条件, 晶体的波函数通过平面波基组展开. 结构优化过程采用广义梯度近似(GGA)下的 PBE^[19] 交换关联泛函, 选用超软赝势(USPP)^[20] 来描述电子和核之间的相互作用. Mg₃N₂ 晶体的空间群为 Ia-3(No.206)^[21], 单个晶胞有 80 个原子, 构建 8 层 80 个原子来模拟 Mg₃N₂ 晶体表面. 通过对 Mg₃N₂ 表面的截断能和布里渊区 K 点取值的收敛测试, 综合考虑计算精度和计算效率, 选取截断能为 420 eV, 布里渊区 K 点取值为 4×4×1, 自洽场收敛于 2.0×10⁻⁶ eV, 真空层取 20 Å. 采用这些计算参数对 Mg₃N₂ 晶体进行测试: 优化后 Mg₃N₂ 的晶格参数为 a=b=c=10.0945 Å, 与实验结果 a=b=c=9.9726 Å^[21] 符合得较好, 表明计算精度较好、模型可靠.

2.2 Mg₃N₂ 最稳定表面的确定

表面能是表征表面结构稳定性的重要物理量, 也是研究储氢材料表面重要的物理量. Chiou 等^[22]给出表面能的定义为:

$$E_{\text{surf}} = (E_{\text{slab}} - NE_{\text{bulk}})/2A \quad (3)$$

其中 E_{surf} 为材料表面体系所具有的能量, N 是指表面体系所含有 M₃N₂ 单元的个数, E_{bulk} 为晶胞中 M₃N₂ 单元的平均能量, A 为体系的表面积. 表面能越低, 表示体系越稳定.

表 1 给出了 Mg₃N₂ 晶体三种不同稳定表面的表面能, 其他表面结构优化均不收敛. 可以看出 Mg₃N₂(011) 表面最稳定, Mg₃N₂(011) 存在三种终止表面: 分别定义为 Model I、Model II 和 Model III(如图 1 所示). Model II 终止面的表面能相对最低, 为最稳定的表面.

表 1 Mg₃N₂ 不同表面的表面能

Table 1 Surface energy of different surface on Mg₃N₂

Surface	(011)			(101)	(110)
	Model I	Model II	Model III		
E _{surf} /(J·m ⁻²)	1.28	1.27	1.29	1.41	3.33

3 结果与讨论

3.1 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ 吸附构型、吸附能和 H_2 解离能

为了研究 H_2 分子在 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)$ 表面的吸附性能, 计算了 H_2 分子在 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)$ 表面的吸附能和解离能. H_2 分子在 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)$ 表面的吸附能公式^[23]为:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab}/\text{H}_2} - (E_{\text{clean}} + E_{\text{H}_2}) \quad (4)$$

其中 E_{clean} 为清洁表面的总能量, E_{H_2} 为氢气分子的总能量, $E_{\text{slab}/\text{H}_2}$ 为吸附后体系的总能量. 根据这个定义, E_{ads} 为负值, 表示发生放热反应, 吸附体系稳定; E_{ads} 为正值, 表示发生吸热反应, 吸附体系不稳定; E_{ads} 值越小, 表示吸附体系越稳定.

H_2 分子的解离能公式^[24]为:

$$E_{\text{dis}} = -(E_{\text{H}_2} - 2E_{\text{H}}) \quad (5)$$

其中 E_{H} 表示解离后 H 原子的能量, 如果吸附后 H_2 分子的解离能比游离的 H_2 分子解离能小, 说明 H_2 分子存在解离现象. 解离能为负值, 表明 H_2 分子已经完全解离, 且数值越小说明 H_2 分子解离得越充分.

计算的初始模型分别考虑了 H_2 分子在 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)$ 三个终止面 Model I、Model II 和 Model III 上的 20 种高对称的吸附位置, H_2 分子均平行于表面放置, 初始位置如图 1 所示(图中蓝色原子为 N 原子, 绿色原子为 Mg 原子, 数字表示初始放置 H_2 分子的各个位置). 表 2 给出了 H_2 分子在 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)$ 晶面各位置吸附后的几何参

图 1 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)$ 的三种终止面以及 H_2 分子的 20 种对称初始位置

Figure 1 Three models of $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)$ surface and the initial sites of H_2 molecule, the numbers from 1 to 20 represent 20 different sites

表 2 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ 体系优化后的几何参数和能量参数

Table 2 Energy and geometrical parameters after $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ system optimized

	Initial position	$r_{\text{H-H}}/\text{\AA}$	$r_{\text{H-N}}/\text{\AA}$		$r_{\text{H-Mg}}/\text{\AA}$		E_{ads}/eV	E_{dis}/eV
Free H ₂		0.753						4.530
Model I	1(N-top)	1.602	1.047	1.047	2.597	2.587	0.454	1.807
	2(N-top)	1.639	1.044	1.046	2.686	2.638	−0.310	1.792
	3(Mg-top)	0.763	2.938	3.181	2.404	2.483	−0.138	4.485
	4(N-bridge)	2.913	1.046	1.044	2.400	2.928	−0.854	−0.987
	5(N-bridge)	3.584	1.038	1.042	2.478	2.463	−1.201	−2.076
	6(Mg-bridge)	0.761	3.737	3.377	3.278	3.013	−0.169	4.487
	7(Mg-bridge)	1.662	1.044	1.050	2.702	2.195	0.145	1.572
	7(N-bridge)	3.547	1.042	1.046	2.739	2.535	−1.176	−2.011
	8(N-top)	1.615	1.044	1.054	2.573	2.301	−0.394	1.801
	9(N-top)	2.253	1.045	2.726	2.317	1.980	−0.924	−0.543
Model II	10(N-top)	3.666	1.046	3.581	1.847	2.462	−1.437	−2.102
	11(N-bridge)	3.119	1.044	1.040	2.916	2.566	−1.489	−1.505
	12(Mg-top)	0.760	3.644	3.044	2.931	2.672	−0.147	4.490
	13(Mg-bridge)	0.755	3.487	4.322	3.568	3.926	−0.161	4.511
	13(N-bridge)	3.493	1.045	1.045	2.687	2.486	−0.773	−1.974
	14(Mg-bridge)	0.755	5.548	5.992	4.991	5.536	−0.197	4.511
Model III	15(N-top)	3.653	1.047	3.565	2.457	1.839	−1.438	−2.098
	16(N-top)	1.616	1.043	1.044	2.538	2.745	0.023	3.785
	17(Mg-top)	0.758	3.385	3.668	2.543	2.592	−0.177	4.492
	18(Mg-bridge)	0.754	3.547	4.221	3.538	3.906	−0.160	4.520
	19(N-bridge)	3.106	1.044	1.041	2.385	3.517	−1.474	−1.032
	20(Mg-bridge)	0.756	3.716	4.143	3.434	3.563	−0.190	4.500

N-top 表示 N 顶位, Mg-top 表示 Mg 顶位, N-bridge 表示 N-N 桥位, Mg-bridge 表示 Mg-Mg 桥位.

数、吸附能和解离能, 其中 $r_{\text{H-H}}$ 为 H 原子之间的距离, $r_{\text{H-N}}$ 为 H 原子与最近邻的 N 原子之间的距离, $r_{\text{H-Mg}}$ 为 H 原子与最近邻的 Mg 原子之间的距离. 计算得到自由 H_2 分子键长 0.753 Å 和解离能 4.530 eV, 与 Kresse 等^[25]得出的计算结果(0.750 Å 和 4.580 eV)有很好的 consistency.

分析表 2 得出, $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ 体系共有四种吸附形式: (1) 吸附形成双 NH 基结构: H—H 间距均大于 2.913 Å, H_2 分子完全解离(解离能均小于 0), 分别吸附在两个 N 原子上, 形成两个 NH 基; 此时吸附能均小于 -0.415 eV, 为化学吸附^[26~28]. 形成双 NH 基最稳定的吸附构型如图 2(a)所示, 这也是最稳定的吸附方式. (2) 吸附形成 NH 基+MgH 结构: H—H 距离均大于 2.253 Å, H_2 分子完全解离(解离能均小于 0), 一个 H 原子吸附在 N 原子上形成 NH 基; 另一个 H 原子吸附在 Mg 附近, 形成 MgH 结构, 吸附能均小于 -0.415 eV, 也属于化学吸附, 这种吸附方式最稳定结构如图 2(b). (3) 吸附形成 NH_2 基: H—H 距离变长, H_2 分子部分解离(解离能在 3.785~1.792 eV 之间), 2 个 H 原子吸附在同一个 N 原子上形成 NH_2 基, 也是化学吸附, 吸附后最稳定的结构如图 2(c)所示. (4) 物理吸附: H—H 距离几乎没有变化, H_2 解离能都接近 4.530 eV, 吸附能都很大.

图 2 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ 体系优化后三种主要的吸附方式
Figure 2 Three main adsorption manners that the $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ was optimized
(a) two NH; (b) NH+MgH; (c) NH_2

分析表明, 与 Li_3N 的 H_2 吸附能 -5.175 eV^[29]相比, Mg_3N_2 的吸附能较大, 更有利于放氢, 这与实验中 Mg-N-H 系储放氢反应温度更低的结论相符^[7,9,10]. 形成 NH 基的吸附构型比形成 NH_2 基的构型更稳定; N—H 键长越小, 吸附能越大, 即 N—H 键长是影响吸附能大小的重要因素; H_2 分子在 Mg 原子的顶位和桥位只存在物理吸附. 进一步对比 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ 三种不同终止表面的吸附能大小发现: 表面能最低的 Model II 上吸附 H_2 后最稳定.

另外, H_2 垂直表面放置时一般不易发生吸附, 吸附性能差的主要原因是 H_2 分子中 2 个 H 原子与表面间存在类似的相互作用, 优化过程中原子弛豫使得 H_2 分子趋于平行于表面, 然后再发生吸附. 结构优化过程中 H_2 分子垂直表面放置比平行表面放置用时较多. 可见, 平

行比垂直放置更有利于 H_2 分子的解离和吸附.

3.2 H_2 分子解离吸附的化学过程分析

利用 LST (linear synchronous transit)与 QST (quadratic synchronous transit)相结合的方法^[30], 研究了 H_2 分子在 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)$ 表面发生上述 3 种解离吸附过程的过渡态和化学反应过程. 初始结构为 H_2 分子置于 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)$ 表面 11、10、8 位置, 终态结构为 H_2 分子在 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)$ 面相应位置解离吸附后的结构. 计算得到 3 个解离过程的过渡态以及相应的能量、活化能垒和反应能, 生成物中 H—H 键都有所拉长, 能量均比反应物的能量低, 3 个吸附过程都是放热反应. 结果表明, 3 个解离吸附过程均存在一定的反应能垒, 反应需要一定的条件才能发生.

形成双 NH 基的反应物到过渡态的活化能垒为 0.848 eV(形成 NH_2 基的活化能垒为 1.596 eV; 形成 NH 基+MgH 结构的活化能垒为 5.495 eV), 是这三种吸附方式中反应活化能垒最低的, 即这是最容易发生的吸附方式, 图 3 给出了形成双 NH 基吸附方式的最小能量路径图. 分析发现这三种吸附方式的活化能垒相差较大, 不存在竞争吸附关系, H_2 分子解离吸附在两个 N 原子上形成双 NH 基的吸附方式最容易发生, 其次是 H_2 部分解离吸附在一个 N 原子上, 形成 NH_2 基, 最不容易发生的吸附方式是 H_2 分子解离, 形成 NH 基+MgH 结构.

图 3 H_2 解离吸附在 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)$ 表面形成双 NH 基的最小能量路径 (IS 初态、TS 过渡态、FS 末态, 绿色、蓝色、白色原子分别代表 Mg、N、H)

Figure 3 Minimal energy path of H_2 adsorption on $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)$ surface forming two NH (The initial state IS, the transition state TS, final state FS in the inset. The green, blue, and white atoms represent Mg, N, H, respectively)

3.3 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ 体系电荷布居、键布居分析

电荷布居^[31]能够定量地分析原子间的成键强弱, 通过观察原子与原子中电子云重新排布的情况, 可以定性地分析化学键的类型. 根据 H_2 分子吸附前后的 Mulliken 电荷布居和键布居数变化, 可以分析原子间的

电荷转移情况和原子间成键强弱. 表 3 给出了形成双 NH 基的最稳定吸附体系的电荷布居数变化情况, 表中各原子位置如图 4 所示. 分析发现: 仅 H_2 吸附位置附近的原子电荷布居数变化明显, H_2 分子解离吸附后, 两个 H 原子失去电子(0.19e 和 0.17e), 吸附 H 原子的两个 N 原子失去电子(0.11e 和 0.08e), 电荷转移主要发生在 s、p 轨道; Mg 原子得到电子, 电荷转移也发生在 s、p 轨道. $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)$ 不同终止表面的表面能大小顺序和电荷转移特征以及 H_2 分子在不同表面的吸附能大小顺序相一致: 即越稳定的表面吸附 H_2 后体系越稳定, 晶体表面发生吸附的 Mg、N 原子和 H 原子发生电荷转移越多, 吸附后体系越稳定.

表 3 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ 形成双 NH 基吸附方式吸附前后的电荷布居数
Table 3 Charge distribution variation of $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ forming two NH before and after the adsorption

Atom	Before adsorption/e			After adsorption/e		
	Mulliken			Mulliken		
	s	p	charge	s	p	charge
H(1)	1.0			0.81		0.19
H(2)	1.0			0.83		0.17
N(1)	1.88	4.61	-1.49	1.81	4.58	-1.38
N(2)	1.88	4.59	-1.47	1.82	4.57	-1.39
Mg(1)	0.73	6.34	0.94	0.87	6.52	0.61
Mg(2)	0.69	6.30	1.01	1.00	6.47	0.52

图 4 形成双 NH 基的 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ 体系发生电荷转移的主要原子标记图

Figure 4 The labeled graph of atoms that occurs charge transfer at the $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ system forming double NH (the grey atoms are the lower surface atoms)

表 4 给出了三种吸附方式吸附前后体系键布居数和键长的变化情况, 仅 H_2 吸附位置附近的原子键布居数变化明显. 分析发现: N 原子和 Mg 原子之间的键布居数减少, 键长变长, 说明 Mg 原子和 N 原子之间的作用减弱. N—H 原子间形成 NH 基的键布居数(0.88e)比形成的 NH_2 基的键布居数(0.85e)大, 并且都大于 0.30e, 即 NH 基的共价性比 NH_2 基的共价性强, 所以 H_2 分子解离吸附在 N 原子上形成的 NH 基的体系比形成 NH_2 基的体系更稳定. 这与实验中 NH_2 基放 H 形成 NH 基比 NH 基放 H 要容易发生的结果^[32]相一致. 形成 MgH 结构体系

中 Mg—H 键布居数为 0.08e, 说明 Mg 原子和 H 原子之间是离子键相互作用. Mg 原子和 N 原子距离变短, 键布居数减少, 即 Mg 原子和 N 原子作用减弱.

表 4 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ 表面三种吸附方式的键布居数和键长变化
Table 4 Bond population and bond length variation of three adsorption types on the $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ surface

Adsorption types	Bond	Population/e		Length/Å	
		Before ads	After ads	Before ads	After ads
NH	H—N		0.88		1.04
	N—Mg	-0.54	-0.51	2.08	2.25
	H—N		0.85		1.05
NH_2	H—N		0.78		1.04
	N—Mg	-0.60	-0.15	2.05	2.59
MgH	H—Mg		0.08		1.85
	N—Mg	-0.58	-0.62	2.07	2.31

3.4 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ 体系电子局域函数分析

电子局域函数(Electron Localization Function, ELF)分析可以定性的判断成键性. Becke 等^[33]提出用电子局域函数图表示核外电子分布情况, 进而分析其成键类型及性质, 通过计算原子或分子中电子的核外分布, 分析体系电子近核区、结合成键区及孤对电子区, 进一步分析化学键性质与类型, 诸如金属键、离子键、共价键等^[34-36]. ELF 值的范围为 0~1, 当 $0.75 < \text{ELF} < 1$ 时, 电子呈现高度局域化, 表现出较强的共价键; 当 $0.5 < \text{ELF} < 0.75$ 时, 表现为金属键; 当 $0 < \text{ELF} < 0.5$ 时, 该区域为少电子区域, 表现出较强的离子键. 图 5 给出了三种吸附方式中 H 原子和表面发生主要作用的原子间的电子局域函数图, 可以看出, 形成 NH 基和 NH_2 基的 N 原子和 H 原子之间处于红色区域, ELF 值在 $0.75 < \text{ELF} < 1$ 之间, 说明 N 原子和 H 原子之间形成很强的共价键. 形成 MgH 结构的 Mg 原子和 H 原子之间是少电子区域, ELF 值在 $0 < \text{ELF} < 0.5$ 之间, 说明 Mg 原子和 H 原子之间形成离子键. 这和键布居数分析得出的结论一致.

图 5 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ 体系电子局域函数图
Figure 5 Electron localization function graph of $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ system (a) NH; (b) NH_2 ; (c) MgH

3.5 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ 体系态密度分析

态密度定义为单位能量间隔内电子可能出现的状态数。通过分析体系的态密度可以进一步了解 H 原子与表层原子的作用机理。图 6 为形成双 NH 基的体系吸附前后的态密度图(以能量零点作为费米能级)。可以看出吸附前晶面的最高占据态能量在 $-4.9 \sim 0$ eV 能量区间, 主要由 N 原子的 2p 轨道所贡献; 吸附后体系最高占据态向深能级处移动, 最高占据态能量在 $-7.2 \sim 0$ eV 能量区间, 表明 H_2 与表面发生了作用。吸附后 H 原子的态密度已经发生了明显的分裂, 表明 H_2 分子已解离, H 原子的 1s 轨道和 N 原子的 2p 轨道有显著的分裂展宽, 说明 H 原子主要和表层 N 原子发生作用, H 原子的 1s 轨道与 N 原子的 2s、2p 轨道发生重叠共振, N 原子和 H 原子之间形成典型的共价键。这和键布居数分析、电子局域函数分析得出的结论一致。

图 6 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ 形成双 NH 基体系的态密度图
Figure 6 Density of states of $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)/\text{H}_2$ system forming NH
(a) Before adsorption; (b) After adsorption

4 结论

采用密度泛函理论方法, 通过计算表面能确定 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)$ 为最稳定的表面。对 H_2 分子在该表面的吸附性能进行了计算与分析, 得到如下结论:

(1) H_2 分子在 $\text{Mg}_3\text{N}_2(011)$ 表面主要存在 3 种吸附方式: 第一种吸附方式 H_2 分子完全解离, 形成双 NH 基; 此时 H_2 分子与晶面的作用主要是 H 原子的 1s 轨道和 N 原子的 2s、2p 轨道的相互作用, N—H 键为典型的共价键。第二种吸附方式, H_2 分子部分解离吸附在同一个 N 原子上形成 NH_2 基。第三种吸附方式, H_2 分子解离, 一

个 H 原子和 N 原子相互作用形成 NH 基, 另一个 H 原子和 Mg 原子作用形成 MgH 结构。这三种吸附方式都是化学吸附, H_2 分子还可以在 Mg 原子附近发生物理吸附。

(2) 三种化学吸附方式不是竞争关系, H_2 解离形成双 NH 基的反应物到过渡态的活化能垒最低, 这种吸附方式最容易发生; 其次是 H_2 分子吸附在表面形成 NH_2 基的吸附方式; 最不容易发生的是 H_2 分子解离形成 NH 基 + MgH 结构的吸附方式。

(3) 体系中 NH 基的共价性比 NH_2 基的共价性强, 即 H_2 分子解离吸附在 N 原子上形成的 NH 基比 NH_2 基更稳定; 从另一方面讲, NH_2 基放 H 形成 NH 基比 NH 基放 H 要容易发生。

(4) H_2 分子平行放置比垂直放置更易发生吸附。

References

- [1] Yuan, H. P.; Zhou, Z. Y.; Li, Z. N.; Ye, J. H.; Guo, X. M.; Jiang, L. J.; Wang, S. M.; Liu, X. P. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 7881.
- [2] Li, Z.; Cai, B.; Zhang, J. L.; Lu, F. S. *Met. Funct. Mater.* **2013**, *20*, 40 (in Chinese). (李增, 蔡波, 张敬霖, 卢凤双, 金属功能材料, **2013**, *20*, 40.)
- [3] Han, S. C.; Lee, P. S.; Lee, J. Y. *J. Alloys Compd.* **2000**, *306*, 219.
- [4] Miao, H.; Wang, W. G. *J. Alloys Compd.* **2010**, *508*, 592.
- [5] Yang, X. H.; Xie, Z. M.; He, J.; Yu, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 603 (in Chinese). (阳香华, 谢珍茗, 何军, 余林, 有机化学, **2015**, *35*, 603.)
- [6] Tang, C. M.; Wu, J. R.; Wan, Y. M.; Zhang, Z. J.; Kang, J.; Xiang, Y. Y.; Zhu, W. H. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 1189 (in Chinese). (唐春梅, 郭佳仁, 万一民, 张振俊, 康静, 向圆圆, 朱卫华, 化学学报, **2015**, *73*, 1189.)
- [7] Chen, P.; Xiong, Z.; Luo, J.; Lin, J.; Tan, K. L. *Nature* **2002**, *420*, 302.
- [8] Chen, P.; Xiong, Z.; Luo, J.; Lin, J.; Tan, K. L. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10967.
- [9] Hu, J. J.; Xiong, Z. T.; Wu, G. T.; Chen, P.; Murata, K. J.; Sakata, K. *J. Power Sources* **2006**, *159*, 120.
- [10] Hu, J. J.; Wu, G. T.; Liu, Y. F.; Xiong, Z. T.; Chen, P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14688.
- [11] Xiong, Z. T.; Hu, J. J.; Wu, G. T.; Chen, P.; Luo, W. F.; Gross, K.; Wang, J. *J. Alloys Compd.* **2005**, *398*, 235.
- [12] Chen, Y. H.; Zhang, B. W.; Zhang, C. R.; Zhang, M. L.; Kang, L.; Luo, Y. C. *Chin. Phys. Lett.* **2014**, *31*, 063101.
- [13] Chen, Y. H.; Du, R.; Zhang, Z. L.; Wang, W. C.; Zhang, C. R.; Kang, L.; Luo, Y. C. *Acta Phys. Sin.* **2011**, *60*, 086801.
- [14] Zhang, C. J.; Alavi, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7139.
- [15] Wang, Q.; Chen, Y. G.; Zheng, X.; Niu, G.; Wu, C. L.; Tao, M. D. *Physica B* **2009**, *404*, 3431.
- [16] Wang, Q.; Chen, Y. G.; Gai, J. G.; Wu, C. L.; Tao, M. D. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18264.
- [17] Zhang, J.; Huang, Y. N.; Mao, C.; Long, C. G.; Shao, Y. M.; Fu, J. Q.; Peng, P. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 2077 (in Chinese). (张健, 黄雅妮, 毛聪, 龙春光, 邵毅敏, 付俊庆, 彭平, 化学学报, **2010**, *68*, 2077.)
- [18] Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. I. J.; Refson, K. R.; Payne, M. C. *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 567.
- [19] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [20] Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
- [21] Reckeweg, O.; Disalvo, F. J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 371.
- [22] Chiou, W. C.; Cartet, E. A. *Surf. Sci.* **2003**, *530*, 88.
- [23] Alfonso, D. R. *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 2758.
- [24] Pan, C. C.; Chen, Y. H.; Wu, N.; Zhang, M. L.; Yuan, L. H.; Zhang, C. R. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 15756.
- [25] Kresse, G.; Hafner, J. *Surf. Sci.* **2000**, *459*, 287.
- [26] Huda, M. N.; Ray, A. K. *Phys. B* **2005**, *366*, 95.
- [27] Meng, D. Q.; Luo, W. H.; Li, G.; Chen, H. C. *Acta Phys. Sin.* **2009**, *58*, 8224 (in Chinese). (蒙大桥, 罗文华, 李赣, 陈虎翅, 物理学报, **2009**, *58*, 8224.)

- [28] Luo, W. H.; Meng, D. Q.; Li, G.; Chen, H. C. *Acta Phys. Sin.* **2008**, *57*, 160 (in Chinese). (罗文华, 蒙大桥, 李赣, 陈虎翅, *物理学报*, **2008**, *57*, 160.)
- [29] Du, R.; Chen, Y. H.; Zhang, Z. L.; Wang, W. C.; Zhang, C. R.; Kang, L.; Luo, Y. C. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1167 (in Chinese). (杜瑞, 陈玉红, 张志龙, 王伟超, 张材荣, 康龙, 罗永春, *化学学报*, **2011**, *69*, 1167.)
- [30] Govind, N.; Petersen, M.; Fitzgerald, G.; King-Smith, D.; Andzelm, J. *Comput. Mater. Sci.* **2003**, *28*, 250.
- [31] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- [32] Liang, C.; Liu, Y. F.; Luo, K.; Li, B.; Gao, M. X.; Pan, H. G.; Wang, Q. D. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 963.
- [33] Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- [34] Burdett, J. K.; McCormick, T. A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6366.
- [35] Santis, L. D.; Resta, R. *Surf. Sci.* **2000**, *450*, 126.
- [36] Tsirelson, V.; Stash, A. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *351*, 142.

(Cheng, F.)