

N_2H_4 在 NiFe(111) 合金表面吸附稳定性和电子结构的第一性原理研究

贺艳斌 贾建峰 武海顺

First-principles study of stability and electronic structure of N_2H_4 adsorption on NiFe(111) alloy surface

He Yan-Bin Jia Jian-Feng Wu Hai-Shun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 203101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.203101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.203101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Heusler 合金 $Co_2MnAl(100)$ 表面电子结构、磁性和自旋极化的第一性原理研究

First-principles study of the electronic structure magnetism and spin-polarization in Heusler alloy $Co_2MnAl(100)$ surface

物理学报.2015, 64(14): 147301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147301>

不同 N 掺杂构型石墨烯的量子电容研究

Quantum capacitance performance of different nitrogen doping configurations of graphene

物理学报.2015, 64(12): 127301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.127301>

硅烯饱和吸附碱金属原子的第一性原理研究

First-principles study on saturated adsorption of alkali metal atoms on silicene

物理学报.2015, 64(1): 013101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.013101>

3d 过渡金属 Co 掺杂核壳结构硅纳米线的第一性原理研究

First-principles study of 3d transition metal Co doped core-shell silicon nanowires

物理学报.2014, 63(16): 163101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.163101>

InAs 双壁管状团簇及双壁纳米管结构、稳定性和电子特性的第一性原理研究

Structures stabilities and electronic properties of InAs double-walled tubelike clusters and nanotubes

物理学报.2012, 61(24): 243101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.243101>

N₂H₄在NiFe(111)合金表面吸附稳定性和电子结构的第一性原理研究*

贺艳斌¹⁾²⁾ 贾建峰^{1)†} 武海顺^{1)‡}

1)(山西师范大学化学与材料科学学院, 临汾 041004)

2)(长治医学院药理学系化学教研室, 长治 046000)

(2015年4月6日收到; 2015年6月24日收到修改稿)

采用基于色散校正的密度泛函理论进行了第一性原理研究, 详细分析了肼(N₂H₄)在Ni₈Fe₈/Ni(111)合金表面稳定吸附构型的吸附稳定性和电子结构及成键性质. 通过比较发现, 肼分子以桥接方式吸附在表面的两个Fe原子上是最稳定的吸附构型, 其吸附能为-1.578 eV/N₂H₄. 同时发现, 肼分子在这一表面上吸附稳定性的趋势为: 桥位比顶位吸附更有利, 且在Fe原子上比在Ni原子上的吸附作用更强. 进一步分析了不同吸附位点上稳定吸附构型的电子结构、电荷密度转移以及电子局域化情况. 结果发现: 相同吸附位点的电子态密度图基本一致, 并且N原子的p轨道和与之相互作用的表面原子的d轨道之间存在态密度上的重叠; 吸附后电荷密度则主要从肼分子转移到表面原子之上; 在电子局域化函数切面图中也发现吸附后电子被局域到肼分子的N原子和相邻的表面原子之间. 这些电子结构的表征都充分说明肼分子与表面原子之间通过电荷转移形成了强烈的配位共价作用.

关键词: 肼, 吸附, 电子结构, 密度泛函理论

PACS: 31.15.ae, 73.20.At, 75.47.Np

DOI: 10.7498/aps.64.203101

1 引言

近年来, 肼(N₂H₄)的吸附和分解反应在各种重要的技术中被应用, 如燃料电池、化学储氢、甚至在纳米粒子的合成中都扮演着重要的角色^[1-3]. 在这些应用过程中, 研究N₂H₄与不同金属表面的相互作用, 或者寻找促使氢快速从N₂H₄中完全释放的高效廉价催化剂一直以来都是研究的重点. 实验研究表明, Rh纳米粒子是活性较高的N₂H₄分解催化剂^[4]. 另外, Ni和其他过渡金属形成的合金具有更加显著的催化N₂H₄分解的活性, 如Cu等制备的Ni-Rh^[5,6], Ni-Pd^[7]和Ni-Ir^[8]双金属纳米粒子. 由于这些贵金属价格昂贵且资源稀少, 因此开发廉价、易得的金属催化剂已成为研究的重要方

向. 最近的研究发现, 非贵金属NiFe纳米粒子在水合N₂H₄的完全分解中展现了极佳的催化性能^[9]. 同时, Manukyan等^[10]也通过还原Ni盐和Fe盐, 设计了一种在铜纳米粒子上的NiFe合金载体催化剂, 这种催化剂在制氢中也表现出高的催化转化性和良好的选择性. 然而, 尽管这些实验研究能够准确掌握纳米粒子的形态控制并能取得良好的催化特性, 但要准确了解这一催化过程, 首先必须从分子水平上理解N₂H₄分子与这些合金表面的作用本质, 这对进一步了解详细的催化机理非常重要. 另一方面, N₂H₄在金属表面的吸附可看作是含孤对电子的分子吸附或构型转变吸附的研究模型. 这些依赖于结构的吸附过程研究, 不仅可为探索更多的反应路径提供可能性, 而且对掌握表面分子结构控制非常有意义.

* 国家自然科学基金(批准号: 21373131)和教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-12-1035)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jiajf@dns.sxnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wuhs@mail.sxmu.edu.cn

目前, 密度泛函理论(DFT)方法被用来计算表面体系的电子结构, 甚至对于一些复杂体系也可以得到较准确的结果^[11-13]. 相继报道了一些有关 N_2H_4 与金属表面体系相互作用或催化分解的理论研究, 如 N_2H_4 在Cu表面的分子吸附^[14-17], 在Ir(111)^[18], Ni(111)^[19], Fe(211)^[20]和Rh(111)^[21]等表面的吸附和分解. 然而, N_2H_4 在Ni基双金属表面, 尤其是在NiFe合金表面的研究相对较少. 近来的研究显示, NiFe表面是性能优良的合金材料^[10,22], 并且我们之前的研究也发现等摩尔比组成的Ni, Fe原子表面对 N_2H_4 分子有较好的吸附性能^[23], 但是对这一表面上 N_2H_4 分子的不同吸附构型参数、电子结构及其成键情况并未探讨. 然而, N_2H_4 在金属表面吸附过程中, 电子结构、电荷转移情况以及成键情况等内容的分析对了解具体催化过程的初始反应状态非常有帮助. 同时研究 N_2H_4 与金属表面原子相互作用对了解含N类分子的表面吸附也有非常重要的借鉴意义.

有研究发现, 考虑范德瓦耳斯力的密度泛函理论-广义梯度近似(DFT-GGA)计算常常能够校正吸附能从而使其更符合实验结果^[24-26]. 然而, 上述有关 N_2H_4 在金属表面相互作用的理论研究大多没有考虑色散校正的影响. 因此, 为了更好地理解 N_2H_4 分子与催化剂表面的相互作用, 本文运用色散校正的DFT-D3方法计算了Ni(111)基 Ni_8Fe_8 合金表面与 N_2H_4 分子的相互作用; 同时, 对其几何结构、电子结构和成键性质等进行了分析. 研究结果为NiFe合金催化 N_2H_4 分解的实验研究提供了理论基础.

2 计算方法

由于近期研究^[9,10]发现, 非贵金属NiFe纳米粒子在水合 N_2H_4 的完全分解中展现出了极佳的催化性能, 并且通过高能X射线衍射、扫描透射电子显微等技术证明该催化粒子表面主要为(111)面, 同时发现等摩尔比的Ni和Fe原子呈均匀分布. 因此, 我们以Ni(111)为基底, 构建了各种可能的Ni, Fe等摩尔比组成的合金表层(表示为 $Ni_8Fe_8/Ni(111)$), 其中如图1所示的 Ni_8Fe_8 表层原子排列模型(4×4 的表面超胞)是最稳定的构型. 此周期性平板模型含有4个原子层并被14 Å的真空层隔开. 被吸附物和上两层的金属原子可以充分弛豫, 而底下的两层金属层被固定到Ni的体相晶格常数(理论模拟为3.524 Å, 与实验值3.52 Å吻合).

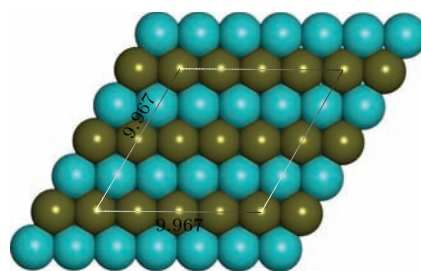


图1 (网刊彩色) Ni(111)基 Ni_8Fe_8 表层合金模型(图中距离单位为Å; 绿色代表Fe原子, 蓝色代表Ni原子)

Fig. 1. (color online) Surface structure of Fe_8Ni_8 surface alloy (distances are given in angstroms, green and light blue denote Fe and Ni atoms, respectively).

本文采用基于投影平面波的DFT方法^[27,28], 通过VASP软件包^[29-32]进行计算. 交换关联函数采用基于Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[33,34]的GGA. 表面布里渊区采用Monkhorst-Pack方法^[35] k 点设置为 $2 \times 2 \times 1$, 并且设置 $\sigma = 0.2$ eV^[36]. 计算考虑了自旋极化, 并且选择的平面波截断能为400 eV. 对于所有的构型优化, N_2H_4 的稳定构型通过共轭梯度法迭代^[37]得到, 当总能小于 10^{-4} eV, 且每个原子的受力小于 0.02 eV/Å时达到收敛条件. 电荷密度差图和电子局域化函数图均使用VESTA软件产生^[38]. 为了描述分子间长程相互作用, 使用DFT-D3(BJ)^[39,40]方法进行计算. 这种色散校正方法已被用于研究乙醇和水在3d, 4d和5d过渡金属表面的吸附, 结果良好^[41]. 在这种校正方法中, 得到的吸附能 E_{ads}^{PBE+D3} 包括自洽的密度泛函能量 E_{ads}^{PBE} 和范德瓦耳斯校正能量 E_{ads}^{D3} 之和, 计算公式如下:

$$E_{ads}^{PBE+D3} = E_{ads}^{PBE} + E_{ads}^{D3}. \quad (1)$$

N_2H_4 分子的计算是将其放在一个 $20 \times 20 \times 20$ 的超晶胞内, 以此尽量减少与相邻分子的作用. N_2H_4 分子存在三种分子构象: 偏转式、反式和顺式. 其中, 偏转式构象是最稳定的结构, 反式和顺式构象的能量比偏转式要高0.12和0.36 eV^[23]. 在这一研究中, 我们将 N_2H_4 分子放置于模型表面可能的吸附位点, 然后对整个体系进行结构优化直至找到稳定构型. 吸附能(E_{ads}^{PBE+D3})的计算采用整个吸附体系的总能(E_{sys}^{PBE+D3})减去洁净表面的能量(E_{slab}^{PBE+D3})和 N_2H_4 分子的能量(E_{mol}^{PBE+D3})之和. 计算方程为

$$E_{ads}^{PBE+D3} = E_{sys}^{PBE+D3} - (E_{slab}^{PBE+D3} + E_{mol}^{PBE+D3}). \quad (2)$$

3 计算结果与讨论

3.1 N₂H₄ 稳定吸附构型

我们将N₂H₄放置在Ni(111)基的Fe₈Ni₈合金表层可能的吸附位点,随后对整个体系进行了结构优化.如图2所示,共发现了桥位和顶位的五个N₂H₄吸附结构.每一种结构对应的结构参数和吸附能列于表1中.这些构型中,图2(a)—图2(c)对应于N₂H₄分子通过两个N原子结合在两个表面原子上形成的桥接模式.其中,图2(a)构型为N₂H₄通过两个N原子与两个表面Fe原子桥接,以最稳定的方式吸附在此合金表面,吸附能

为-1.578 eV/N₂H₄;当N₂H₄通过两个N原子与表面的一个Fe原子和一个Ni原子键合时(图2(b)),吸附能有所减弱,变为-1.361 eV/N₂H₄;而当N₂H₄通过两个N原子与两个表面Ni原子结合时(图2(c)),N—N键是五种吸附构型中最长的,为1.473 Å,吸附能则变小,为-1.137 eV/N₂H₄.虽然这一构型有两个吸附位点,但甚至比在Fe原子的顶位吸附都要弱一些.这一结果说明了Fe原子比Ni原子能提供更强的吸附位.在这三个桥位吸附中,N₂H₄分子都是几乎水平地吸附于表面之上,尤其是吸附到相同类型的原子上时,倾斜角接近于0.但吸附于一个Ni原子和一个Fe原子上时,其倾斜角有轻微的增大.

表1 N₂H₄在FeNi(111)表面吸附的能量和结构参数

Table 1. Summary of energy and geometry for hydrazine adsorption configurations on FeNi(111) surface.

构型	$E_{\text{ads}}^{\text{PBE+D3}}/\text{eV}$	N—N/Å	N—Ni/Å	N—Ni/Å	N—Fe/Å	N—Fe/Å	$\phi_{\text{HNNH}}/(\text{°})$	$\theta_{\text{plane}}/(\text{°})$
(a)	-1.578	1.455	—	—	2.139	2.137	44.5	0.3
(b)	-1.361	1.461	—	2.052	2.145	—	21.5	1.7
(c)	-1.137	1.473	2.053	2.047	—	—	25.7	0.2
(d)	-1.346	1.465	—	—	2.081	—	175.8	31.2
(e)	-1.061	1.446	2.034	—	—	—	89.2	28.7

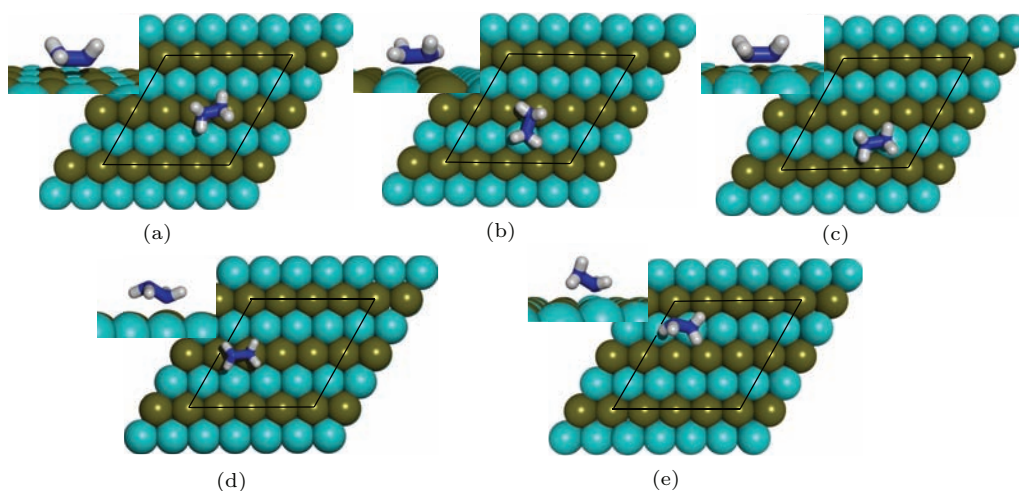


图2 (网刊彩色) N₂H₄在FeNi(111)合金表面的稳定吸附构型(顶视图和侧视图)

Fig. 2. (color online) Adsorption geometries of hydrazine on FeNi(111) alloy surface (shown looking down onto the surface and sideways).

另外,N₂H₄分子在FeNi(111)表面的顶位吸附构型如图2(d)和图2(e)所示.其中N₂H₄分子通过一个N原子结合在一个表面Fe原子上形成顶位吸附模式时((d)构型),对应的吸附能为

-1.346 eV/N₂H₄.此时的N₂H₄分子接近于反式构象,与表面形成28.2°的倾斜角,且优化后的Fe—N键长是2.081 Å.我们试图发现偏转式构象的Fe顶位吸附构型,但由于表面Fe原子与偏转式构象的

N 原子强烈吸引最终优化得到了图 2(a) 的桥位吸附. 然而, 若增大表面 N_2H_4 分子的覆盖度, 则由于被吸附分子之间的相互作用而使偏转式构象的 N_2H_4 分子能够以顶位吸附的方式吸附于 Fe 原子的顶位^[42]. 在图 2(e) 中, 偏转式构象的 N_2H_4 分子通过一个 N 原子吸附到 Ni 原子顶部, 形成的 N—Ni 键长为 2.034 Å, 并且 N_2H_4 分子与 FeNi(111) 表面形成的倾斜角为 28.7°, 这一吸附释放的能量为 1.061 eV/ N_2H_4 , 比吸附在 Fe 顶位时吸附能降低约 0.3 eV, 进一步说明 NiFe 合金中 Fe 原子能提供强烈的吸附位点. 五个吸附构型对应的吸附能贡献中, 范德瓦耳斯力校正对吸附能的影响大约为 0.4 eV 左右. 但在 Fe 原子上吸附时色散作用的贡献大于在 Ni 原子上吸附时的贡献值, 且桥位吸附大于顶位吸附的贡献.

从整体来看, 桥接模式由于存在两个结合点而使得吸附能更大一些. 然而, 这种情况并不是一成不变的. 在我们之前的研究中发现^[42], 当 FeNi(111) 合金表面超胞为 2×2 时, 由于更多的 N_2H_4 分子要吸附到这一表面, 所以相互之间排斥致使顶位吸附方式更稳定一些, 桥位吸附由于需要占用表面更多的空间反而变得不如顶位方式有利, 这说明表面覆盖度的大小对稳定吸附构型产生了很大的影响. 相似的情况也见于 Ni(111) 表面^[23]. 另外, 吸附能也与吸附的位点有关系, 如 Fe 原子上的吸附要更强一些.

3.2 吸附构型的态密度

为了进一步理解表面的吸附机理, 我们分析了 Fe 顶位和 Ni 顶位吸附的电子态密度 (DOS). 由于不论是桥位吸附还是顶位吸附, 在相同原子上发生吸附时, 表面的态密度变化基本一致, 所以图 3 只列出了 Fe-Ni 表面上顶位吸附构型的电子态密度图. 其中图 3(a) 为发生在 Fe 顶位的吸附 (吸附构型对应于图 2(d) 构型), 图 3(b) 为发生在 Ni 顶位的吸附 (吸附构型对应于图 2(e) 构型). 图中给出了 N 原子的 p 轨道态密度和与之结合的 Fe 或者 Ni 原子的 d 轨道态密度, 从图 2 中可看出, 由于两种顶位吸附构型中, N_2H_4 分子的构象一个为反式, 一个为偏转式, 所以图 3(a) 和图 3(b) 中 N 原子的态密度稍有不同. 从图 3(b) 中 -2—-5 eV 能级处的态密度可以看出 N 原子和表面 Ni 原子相互作用, 即偏转构象 N_2H_4 的最高已占分子轨道 (HOMO) 中的电子与 Ni 原子空的 d_z^2 轨道形成了配位作用. 因

此, 两者轨道杂化形成了 -2—-5 eV 能级处的态密度. 同样, 从图 3(a) 中约 -2 eV 能级处的态密度可以看出 N 原子和表面 Fe 原子相互作用. 轨道杂化的特征为两个相互作用轨道的混合, 即吸附分子的 HOMO 轨道和 d_z^2 轨道之间的混合说明了电子在吸附物与表面之间的转移^[43]. 同时, 从图 3 中还可以看出, Fe 原子的 d 带中心要比 Ni 原子的 d 带中心更靠近费米能级, 根据 d 带中心理论^[44], Fe 原子将能提供更强的吸附作用, 这与 Fe 原子和 Ni 原子上的顶位吸附能的变化也是一致的.

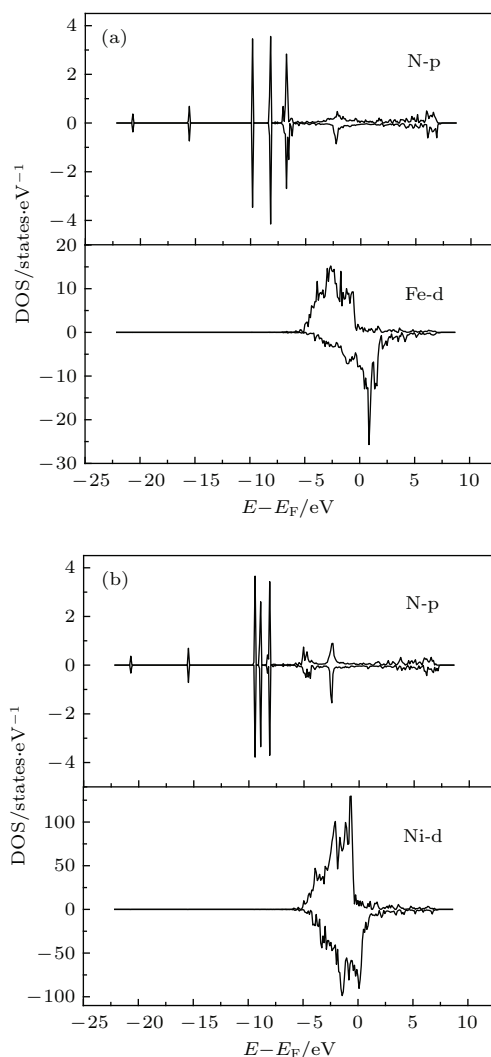


图 3 N_2H_4 在 Fe(1) 和 Ni(2) 原子顶位吸附时的电子态密度图
Fig. 3. The projected electronic DOS of adsorbed Fe(1) and Ni(2) atoms.

3.3 电荷转移

图 4 显示的是 N_2H_4 分子在 FeNi 合金表面的各种稳定构型对应的电荷密度差分. 图 4(a)—(e)

分别对应图 2(a)—(e) 的稳定吸附构型. 从图中可以明显地看出, 电荷主要从 N_2H_4 分子转移到了 N_2H_4 分子与表面相互作用的区域上, 并且发现桥位吸附比顶位吸附结构有更多的电荷转移. 这一结构与 DOS 中得出的结果一致, 说明在吸附发生后主要由 N_2H_4 分子的电荷配位给表面金属原子从而形成了配位作用. 但是具体到不同的吸附结构和位点时, 电荷转移又有一些细微的区别. 如在 Fe 原子上吸附时, 获得的电荷主要集中于 Fe 原子上方, 在 Fe 原子四周分布的要少一些; 而在 Ni 原子上吸附时, 获得的电荷更多地分布于 Ni 原子周围, 而 Ni 原子上方获得的电荷区域则要小一些.

从图 4(b) 以及图 4(d) 和图 4(e) 中能够很明显地发现这一点. 同时, 比较图 4(a) 和图 4(c) 可以明显地发现 N 原子与表面原子之间获得电荷密度的多少与表面原子的种类明显相关, 如在 N-Fe 原子之间获得的电荷密度 (黄色区域) 要明显大于 N-Ni 之间; 而图 4(b) 恰好更能说明这一点, 因为这一吸附构型中两个 N 原子分别吸附于一个表面 Fe 原子和一个表面 Ni 原子. 另外, N_2H_4 分子的不同吸附构型也对电荷转移有一定的影响, 如图 4(e) 中除了吸附位点的 Ni 原子之外, 邻近的 Ni 原子上也获得了一些电荷密度, 而反式构象的 N_2H_4 吸附在 Fe 原子上时 (图 4(d)), 并没有发现这一现象.

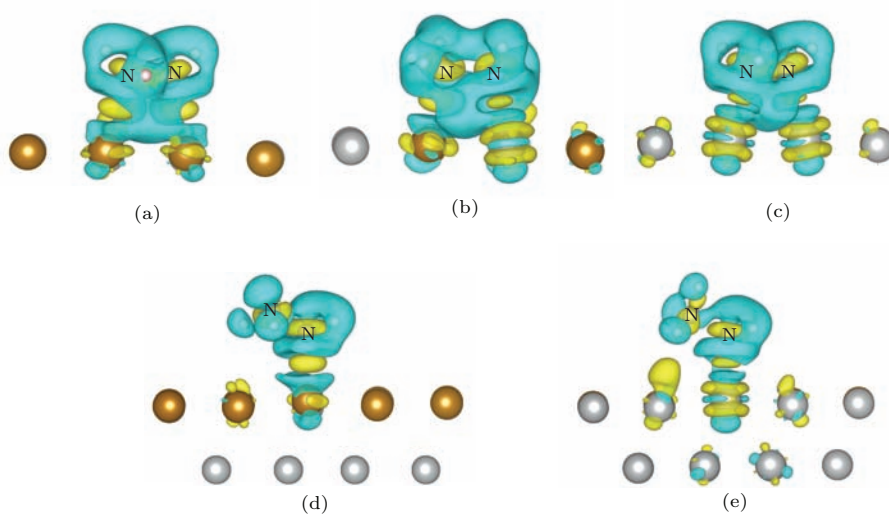


图 4 (网刊彩色) 稳定吸附构型的电荷密度差分图 等势面值为 $\pm 0.002 e/\text{\AA}^3$; 浅蓝色代表失去的电荷密度, 浅黄色代表得到的电荷密度 (图中金色和灰色分别代表 Fe 原子和 Ni 原子)

Fig. 4. (color online) Induced charge density presentation by an isosurface of $\pm 0.002 e/\text{\AA}^3$ where yellow and blue denote gain and lost of the electron density.

3.4 成键分析

电子局域化函数 (ELF) 可以用来表征电子的局域化分布特征, 从而用于确定成键类型和找出孤对电子的分布情况. 图 5(a)—(e) 分别给出了对应于图 2 中稳定吸附构型的 ELF 切面图, 这些图形均是通过 N_2H_4 分子中的 N 原子和与之相互作用的表面金属原子形成的平面切得, 所以能够很好地分析 N 原子和表面原子的成键情况以及通过这一平面上化学键的电子局域分布特征. 一般来说, ELF 的值越大代表电子的局域化程度越高, 以孤对电子为最大接近于 1, 而电子离域化程度越高或者无电子处 ELF 值几乎为零^[45,46]. 在图 5 中, 金属层的原子间 ELF 值为 0.2 到 0.3 左右, 表现出了这些区域电子的离域特性, 这符合金属键的本质.

另外, 图 5(a)—(c) 为桥接构型, 所以在这些图中可以明显地看出电子被局域到了 N 原子和表面金属原子 Fe 或者 Ni 上 (ELF 值约为 0.8—0.9). 其中图 5(a) 为两个表面 Fe 原子上的吸附, 图 5(c) 为两个表面 Ni 原子上的吸附. 图 5(b) 中左边为 Fe 原子而右边为 Ni 原子上的吸附, 由于这一吸附构型中 N—Ni 键比 N—Fe 键的距离要小一些, 所以这一个桥位吸附构型中, 相对于 N-Fe 间的局域化电子来说, N—Ni 间的局域化电子要稍微靠近 Ni 原子一些. 而在图 5(a) 和图 5(c) 中, 表示两个吸附键的局域化电子与表面金属原子的距离基本一致. 另外, 图 5(d) 和图 5(e) 是顶位吸附构型, 所以从图中可以看到 N_2H_4 分子和表面只有一个局域化电子区域, 说明只形成了一个吸附共价键, 但其 ELF 值与桥位吸附时区别不明显. 值得注意的是图 5(d)

中为 N_2H_4 分子的Fe原子的顶位吸附,而此时的 N_2H_4 分子为反式构象,所以另外一个N原子的孤对电子正好位于这一切面上,所以可以看到上部局域化程度很高的电子区域,其ELF值接近于1,表明此处为另一个N原子的孤对电子.

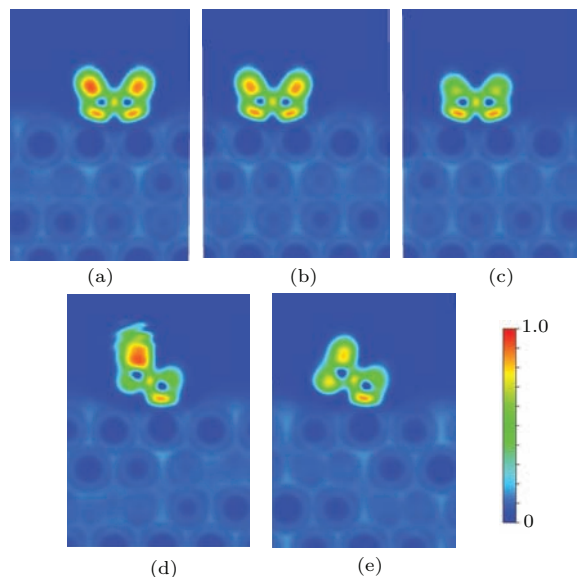


图5 (网刊彩色) 稳定吸附构型的电子局域化函数切片面
Fig. 5. (color online) Slice through hydrazine molecule and nearest surface atoms showing ELF contours.

4 结 论

本文采用结合色散校正的密度泛函理论详细地分析了 N_2H_4 分子在 $Ni_8Fe_8/Ni(111)$ 合金表面各吸附构型的稳定性和几何结构参数,发现在低表面覆盖度时 N_2H_4 分子在这一合金表面上以桥位方式吸附是最稳定的,尤其是桥接到表面的两个Fe原子上时具有最大的吸附能 -1.578 eV/ N_2H_4 .而相对来说,顶位吸附由于只有一个吸附键形成,所以吸附能要小一些.但是吸附位点Fe和Ni也对吸附能的大小具有一定的影响,同样吸附方式时,Fe原子能更强烈地吸附 N_2H_4 分子,但 N_2H_4 分子在Fe顶位只能以反式构象被吸附.这些吸附情况与我们之前在较高表面覆盖度的研究中得到的结果存在明显的不同,说明覆盖度也对吸附构型存在很大的影响.

另外,对稳定吸附构型的电子结构、电荷转移以及电子局域化情况进行了详细分析,结果发现 N_2H_4 分子在金属表面的吸附主要形成配位型结合作用,电荷密度主要从 N_2H_4 分子转移到表面原子之上,并且在N原子和金属原子之间存在强烈的局

域化电子.本文的研究结果对理解 N_2H_4 分子与催化剂表面的相互作用提供了重要依据,为进一步探索催化分解 N_2H_4 制氢的催化过程提供了更多的研究基础和思路.

参考文献

- [1] Cao N, Su J, Luo W, Cheng G 2014 *Int. J. Hydrogen Energ.* **39** 9726
- [2] He L, Huang Y, Liu X Y, Li L, Wang A, Wang X, Mou C Y, Zhang T 2014 *Appl. Catal. B: Environ.* **147** 779
- [3] Serov A, Padilla M, Roy A J, Atanassov P, Sakamoto T, Asazawa K, Tanaka H 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 10336
- [4] Singh S K, Zhang X B, Xu Q 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 9894
- [5] Singh S K, Xu Q 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 18032
- [6] Singh A K, Yadav M, Aranishi K, Xu Q 2012 *Int. J. Hydrogen Energ.* **37** 18915
- [7] Singh S K, Lizuka Y, Xu Q 2011 *Int. J. Hydrogen Energ.* **36** 11794
- [8] Singh S K, Xu Q 2010 *Chem. Commun.* **46** 6545
- [9] Singh S K, Singh A K, Aranishi K, Xu Q 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 19638
- [10] Manukyan K V, Cross A, Rouvimov S, Miller J, Mukasyan A S, Wolf E E 2014 *Appl. Catal. A: Gen.* **476** 47
- [11] Chen J H, Liu E K, Li Y, Qi X, Liu G D, Luo H Z, Wang W H, Wu G H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 077104 (in Chinese) [陈家华, 刘恩克, 李勇, 祁欣, 刘国栋, 罗鸿志, 王文洪, 吴光恒 2015 物理学报 **64** 077104]
- [12] Liao J, Xie Z Q, Yuan J M, Huang Y P, Mao Y L 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 163101 (in Chinese) [廖建, 谢召起, 袁健美, 黄艳平, 毛宇亮 2014 物理学报 **63** 163101]
- [13] Li L, Xu J, Xu L F, Lian C S, Li J J, Wang J T, Gu C Z 2015 *Chin. Phys. B* **24** 056803
- [14] Daff T D, Costa D, Lisiecki I, de Leeuw N H 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15714
- [15] Daff T D, de Leeuw N H 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 23210
- [16] Tafreshi S S, Roldan A, Dzade N Y, de Leeuw N H 2014 *Surf. Sci.* **622** 1
- [17] Tafreshi S S, Roldan A, de Leeuw N H 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 26103
- [18] Zhang P X, Wang Y G, Huang Y Q, Zhang T, Wu G S, Li J 2011 *Catal. Today* **165** 80
- [19] Agusta M K, Kasai H 2012 *Surf. Sci.* **606** 766
- [20] McKay H L, Jenkins S J, Wales D J 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 17812
- [21] Deng Z, Lu X, Wen Z, Wei S, Liu Y, Fu D, Zhao L, Guo W 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 16172
- [22] Zhu J P, Ma L, Zhou S M, Miao J, Jiang Y 2015 *Chin. Phys. B* **24** 017101
- [23] He Y B, Jia J F, Wu H S 2015 *Appl. Surf. Sci.* **339** 36
- [24] Pereira A O, Miranda C R 2014 *Appl. Surf. Sci.* **288** 564

- [25] Carrasco J, Liu W, Michaelides A, Tkatchenko A 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 084704
- [26] Atodiresei N, Caciuc V, Franke J H, Blügel S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 045411
- [27] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [28] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [29] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [30] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci* **6** 15
- [31] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [32] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [33] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
- [34] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [35] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [36] Methfessel M, Paxton A T 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3616
- [37] Štich I, Car R, Parrinello M, Baroni S 1989 *Phys. Rev. B* **39** 4997
- [38] Momma K, Izumi F 2011 *J. Appl. Crystallogr.* **44** 1272
- [39] Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L 2011 *J. Comput. Chem.* **32** 1456
- [40] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [41] Tereshchuk P, Da Silva J L F 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 24695
- [42] He Y B, Jia J F, Wu H S 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 8763
- [43] Albright T A, Burdett J K, Whangbo M H 2013 *Orbital Interactions in Chemistry* (2nd Ed.) (New York: John Wiley & Sons, Inc.)
- [44] Kitchin J R, Norskov J K, Barteau M A, Chen J G 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 10240
- [45] Burdett J K, McCormick T A 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 6366
- [46] Becke A D, Edgecombe K E 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5397

First-principles study of stability and electronic structure of N₂H₄ adsorption on NiFe(111) alloy surface*

He Yan-Bin¹⁾²⁾ Jia Jian-Feng^{1)†} Wu Hai-Shun^{1)‡}

1) (School of Chemistry and Materials Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China)

2) (Pharmaceutical Department, Changzhi Medical College, Changzhi 046000, China)

(Received 6 April 2015; revised manuscript received 24 June 2015)

Abstract

We use the density functional theory (DFT) with dispersion correction to investigate the stability and electronic structure of hydrazine (N₂H₄) adsorbed on Ni₈Fe₈/Ni (111) alloy surface. The geometries and adsorption characteristics of the structure on the Ni₈Fe₈ alloy surface are presented. Results show that N₂H₄ bridging between two iron atoms gives the strongest adsorption with an adsorption energy of -1.578 eV/N₂H₄. Top modes turn out to be the local minima with adsorption energies of -1.346 eV/N₂H₄ (for the top site on a Fe atom) and -1.061 eV/N₂H₄ (for the top site on a Ni atom). It is demonstrated that the bridging mode is more favorable than the top mode on the NiFe alloy surface with a coverage of 1/16 ML, and Fe atom can provide stronger adsorption site than Ni atom. The van der Waals contribution is significant with a value of about 0.4 eV/N₂H₄. Meanwhile, the van der Waals contribution is larger for adsorption on Fe atom than on Ni atom, and for adsorption of the bridging mode than of the top mode. We also find that the structure of N₂H₄ in the anti molecule, rather than the gauche molecule, is bound on the top site of Fe atom on the NiFe alloy surface with a coverage of 1/16 ML, which demonstrates that the repulsive adsorbate-adsorbate interaction is weak on the surface with low coverage. The strong interaction between the surface atom and the adsorbate contributes to the result that the lone pair electrons of N₂H₄ in gauche conformer are attracted by the Fe atom. In addition, for the five adsorption structures of N₂H₄ on Ni₈Fe₈/Ni(111) alloy surface, we analyze the projected electronic density of states (DOS), induced charge density and electron localisation function (ELF) slices through the Fe-N or Ni-N bonds of the adsorbed molecule on the alloy surface. It shows that the electronic DOS presents the mixture between HOMO of N₂H₄ and the d orbital of the surface atom, which corresponds to charge transfer between the substrate and the adsorbate. The charges are transferred mainly from N₂H₄ to the surface atoms, and the extents of charge transfer are different for the bridging mode and the top one which is present in the induced charge density. Furthermore, the region of localisation in the ELF slices can be found for the adsorptions between the N atom of N₂H₄ and the Fe or Ni atom of surface, which gives a clear view of the coordination bonds for the interactions of N—Fe or N—Ni.

Keywords: hydrazine, adsorption, electronic structure, density functional theory

PACS: 31.15.ae, 73.20.At, 75.47.Np

DOI: 10.7498/aps.64.203101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21373131) and the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-12-1035).

† Corresponding author. E-mail: jiajf@dns.sxnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wuhs@mail.sxnu.edu.cn