

氢原子在 Ru(0001)表面的化学吸附

陈鑫 陈文斌 尚学府 陶向明 戴建辉 谭明秋*

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

摘要: 用密度泛函理论研究了氢原子的污染对于 Ru(0001)表面结构的影响. 通过 PAW(projector-augmented wave)总能计算研究了 $p(1\times 1)$ 、 $p(1\times 2)$ 、 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 和 $p(2\times 2)$ 等几种氢原子覆盖度下的吸附结构, 以及在上述结构下 Ru(0001)面fcc(面心立方)格点和hcp(六方密堆)格点的氢原子吸附. 所得结果表明, 在 $p(1\times 1)$ -H、 $p(1\times 2)$ -H、 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -H 和 $p(2\times 2)$ -H 几种 H 原子覆盖度下, 以 $p(1\times 1)$ -H 结构单个氢原子吸附能为最大. 在 $p(1\times 1)$ -H 吸附结构下, 由于氢原子吸附导致的 Ru (0001) 表面第一层 Ru 原子收缩的理论计算数值分别为 -1.11% (hcp 吸附)和 -1.55% (fcc 吸附), 因此实际上最有可能的情况是两种吸附方式都有一定的几率. 而实验中观察到的“清洁” Ru(0001)表面实际上是有少量氢原子污染的表面. 不同覆盖度和氢分压下氢原子吸附的污染对 Ru(0001)表面结构有极大的影响, 其表面的各种特性都会随覆盖度的不同而产生相应的变化.

关键词: Ru(0001)表面; 氢原子吸附; 表面污染

中图分类号: O641

Hydrogen Chemisorption on the Ru(0001) Surface

CHEN Xin CHEN Wen-Bin SHANG Xue-Fu TAO Xiang-Ming
DAI Jian-Hui TAN Ming-Qiu*

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China)

Abstract: The influence of hydrogen contamination on the atomic geometry of Ru(0001) surface was studied by using the density-functional theory and the projector-augmented wave (PAW) method. Based on the optimized structural parameters of hcp Ru from the PAW total energy calculation, the surface relaxation, surface energy, and work function of clean Ru(0001) surface were calculated in the same way. The adsorption geometries and total energies of several coverages of hydrogen on Ru(0001) surface including $p(1\times 1)$, $p(1\times 2)$, $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, and $p(2\times 2)$, were studied for the hcp and fcc site absorptions combined with the both sites occupation in $p(1\times 1)$ structure. These results suggested that the Ru(0001) $p(1\times 1)$ -H geometry had the largest energy gain among all these conformations, so under the condition of low coverage and low H_2 pressure, the most possible conformation was $p(1\times 1)$ -H adsorption. The shrink of Ru(0001) surface with H contamination was -3.7% from available experiments and this work yields -1.11% for hcp and -1.55% for fcc adsorption geometries. It was deduced that the most possible adsorption configuration for a hydrogen contaminated Ru(0001) surface was a mixture of hcp and fcc adsorptions. For a clean Ru(0001) surface the surface contraction was calculated to be near -3.9% , while the experimental measurement predicted -1.9% . This observation implied that even for a “clean” Ru (0001) surface there was still about 13.6% of surface area covered with hydrogen adsorption. These results reflected that the hydrogen contamination could affect the Ru (0001) surface structure dramatically. Furthermore the present study could yield a conclusion naturally that the shrink of the Ru (0001) surface would be reduced with the increase of H atom adsorption below 1.0 ML (monolayer).

Key Words: Ru(0001) surface; Hydrogen chemisorption; Surface contamination

Received: November 29, 2006; Revised: January 27, 2007; Published on Web: April 26, 2007.

*Corresponding author. Email: mqtan@zju.edu.cn; Tel: +86571-8751328; Fax: +86571-87951328.

国家自然科学基金(10204018)资助项目

金属钌(Ru)是化学工业中常用的碳氢化合物合成催化剂、脆变剂以及储氢材料,它可以将氢和一氧化碳吸附在金属表面后进行一氧化碳的催化加氢^[1].因此,研究氢吸附在金属钌的表面来获得该催化过程的细节信息对于碳氢化合物合成工业是非常重要的. Ru 是六方密堆积结构(hcp),长期以来对其表面结构和吸附性质进行了大量的理论和实验研究.如 Chou 等^[2]早期用从头计算赝势总能(*ab initio* pseudopotential total-energy)方法研究了 Ru(0001)表面氢原子的吸附位置,得到结果如下:氢在 fcc 和 hcp 两个吸附位置的表面垂直高度分别为 0.103 nm 和 0.102 nm. 这些结论与 LAPW(fcc)^[3]以及实验值^[4]符合较好. Lindroos 等^[5]运用 LEED(低能电子衍射)方法^[6]拟合 R 因子方法^[7]所确定的最佳 Ru-H 距离,通过理论和实验 $I-V$ 曲线的比较可以看出顶位和桥位的理论值曲线与实验曲线明显不符,因而排除了这两种吸附位的可能性. 4d 过渡金属钌的(0001),表面原子结构和弛豫还存在如下的问题有待解决:密度泛函理论(DFT)计算^[8,9]预言的 $\Delta d_{12}/d_0$ 为(Δd_{12} 为第一和第二原子层之间的距离变化, d_0 体相中的原子层间距)在-3.9%到-4.0%之间,而LEED实验^[9,10]得到的结果是-2.1%到-2.3%之间,显然比理论结果小许多. Feibelman 等^[11]提出这个分歧可以从 Ru(0001)面的 H 原子吸附污染得到答案,可是 Menzel^[12]对此提出了反对的意见. 1996年Fritz-Haber研究所的Stampfl 等^[13]用范数守恒赝势(norm-conserving pseudopotential, NCPP)的计算得到清洁的 Ru(0001)表面弛豫约为-2.5%,与实验结果之间接近,似乎可以认为解决了分歧.但是由于以 NCPP 来计算含有比较多的 d 电子的系统一般得到的结果是不够精确的,但用超软赝势(ultrasoft pseudopotential, USPP)^[13]的理论和方法(包括后来出现的 projector-augmented wave, PAW)得到的结果更为可靠.对于清洁的 Ru(0001)表面,我们用维也纳从头计算程序包^[14](Vienna *ab initio* simulation package, 简称VASP),计算得到的 $\Delta d_{12}/d_0$ 约为-4.0%,这可能是由于 H 的吸附改变了表面原子层的弛豫.在表面物理研究的真空处理过程中,氢分子作为一种污染是很难完全清除干净的,而且过渡金属表面都有比较强的化学活性,所以对于许多“干净”的金属表面的结构必须考虑氢的污染问题.

在前文中^[15],我们系统研究了氢的污染对于Ti(0001)表面结构的影响. Chou 等^[2]通过总能计算得出fcc和hcp这两种吸附位置的垂直振动频率值大致

相同.但这一结论与Barteau等^[1]的工作不符.通过HREELS(高分辨电子能量损失谱)实验, Barteau 等得出的结论是,在覆盖率较低的情况下氢原子的损失强度(loss intensity)峰值从 105 meV 向 88 meV 移动,说明在垂直表面方向存在两种不同频率的叠加:即 fcc 和 hcp 吸附位的不同垂直频率叠加.在平行于表面方向两种吸附位的振动频率却与 Chou 得出的 140 meV 相同. 2004 年, Menzel 等^[16]给出了原子振动频率的较全面的实验数据和合理解释.

本文用密度泛函理论的总能计算方法,对和 Ru(0001)/H 表面有关的一系列吸附结构进行了系统的计算.一种吸附结构是否稳定存在,主要取决于吸附原子之间的长程作用和吸附原子和衬底原子之间的短程作用的竞争是否达到使总能量最小的平衡稳定状态.在 H 原子吸附 Ru(0001)面的过程中,吸附表面共有两种相互作用: H-H 原子之间的相互作用和 H-Ru 原子之间的相互作用.考虑 H-H 原子之间的相互作用,计算了不同的 H 原子的覆盖度(不同的覆盖度下 H 原子的间距不同,其相互之间的长程作用当然也不同);考虑 H-Ru 原子之间的相互作用,分别在不同的 H 吸附位置计算了其表面结构的一系列数值,得到了 H-Ru 原子之间的短程力最平衡稳定的位置以及一系列的吸附位置、弛豫特性和吸附能等结果.为了更加系统地阐明这个问题,不仅对 $p(1 \times 1)$ 的结构进行了计算,而且还比较了 $p(1 \times 2)$, $p(2 \times 2)$, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 几种不同氢原子覆盖度的计算结果.

1 计算方法

密度泛函自洽计算使用了VASP程序包^[14].这是一个第一性原理的量子力学分子动力学程序包,采用 USPP^[13]或投影子缀加平面波(PAW)^[17]并以平面波为基函数进行总能和电子结构的密度泛函计算.本文使用了 VASP 版本^[18]的 PAW 势^[17],交换-关联能部分包含了由 Perdew 等提出的广义梯度近似(GGA96 或者 GGA-PBE)^[19].在有关表面模型的构造方面,选用了六层原子构成层晶(slab)结构,其中五层是基底 Ru 原子,最上面的一层是表面 Ru 原子,氢原子就吸附在最外层的 Ru 原子层上.吸附表面另外一边的三层作为衬底是固定的,而其余的三层在结构优化计算中是可以变化的,用来模拟表面原子的弛豫.在 z 方向周期性排列的相邻 slab 之间留有厚度大于 1.0 nm 的真空区域,以避免层晶之间的干

扰. 对此模型进行的数值检验结果表明, 这个结构模型足以保证计算的精确度, 又不至于使计算量过大.

Ru(0001) $p(1\times 1)$ 表面的计算采用了以 Γ 点为中心的 $14\times 14\times 1$ 二维布里渊区(BZ)网格, $p(1\times 2)$ 的为 $8\times 14\times 1$, $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 的为 $8\times 8\times 1$, $p(2\times 2)$ 的为 $7\times 7\times 1$, 然后用 Monkhorst-Pack^[20]方案自动产生的不可约 k 点作自洽计算. 原子结构优化中的总收敛性判据为 10^{-5} eV, Helleman-Feynman 原子力的收敛判据为 13.605×10^{-3} eV \cdot nm⁻¹. 平面波展开的截止能量 E_{cut} 为 400 eV. 通过改变 k -空间取样点密度和截止能量进行收敛性的检验, 发现这些设定足以保证计算的精确度.

2 计算结果及分析

由于 Ru 是六方密堆积(hcp)结构, 它是由两个晶格常数 a 和 c 决定的, 其中 a 是六边形边长, c 是竖轴长度. 实际测量到的 a 和 c 一般不能用于密度泛函计算, 用于密度泛函理论计算的 a 和 c 必须经过相应计算方法优化. 而 PAW 和 USPP 原子赝势数据的品质对于优化 a 和 c 有决定性的作用. 因此, 本文的计算就先从优化 a 和 c 开始. 另外, Ru 的原子轨道是 $(\text{Kr})4d^75s^1$, 其中 $4d$ 和 $5s$ 在 USPP 和 PAW 中通常作为价电子轨道处理.

2.1 大块 Ru 和清洁 Ru(0001)表面的原子结构

先用 PAW 来优化计算大块 Ru 金属的晶格常数. 由计算结果和实验值的比较可以看出结果(表 1)和实验值吻合得很好, 说明优化计算方法可靠. 计算了在不同截止能量和不同 k -空间格点数目情况下的晶格常数和总能, 并取得了相当一致的结论(见表 2). 说明计算精度足够.

首先计算清洁单一的 Ru(0001)表面能和原子位置的弛豫特性. 前面已经说明只要取 6 层 Ru 原子层的 slab 结构时就可以保证计算结果的精确度. 在此基础上进行计算, 并把得出的结果和别的实验、理论结果^[5,6]做了对比(见表 3). 进而计算了不同

表 1 hcp 结构 Ru 晶体结构参数的 PAW 优化结果及实验数据

Table 1 PAW optimized and experimented Ru lattice constants at hcp site

	a/nm	c/nm	c/a
Experiment ^[21]	0.2704	0.4283	1.584
This work	0.2722	0.4313	1.584
Relative error(%)	+0.66	+0.70	<+0.05

$E_{\text{cut}}=600.0$ eV, k -mesh density is (25 \times 25 \times 15).

表 2 不同截止能量和不同 k -空间格点数目情况下的晶格常数和总能

Table 2 Lattice constants and total energies at various cutoff energies and numbers of k -mesh

Cutoff energy (eV)	Number of k -mesh	a/nm	c/nm	c/a	Total energy (eV)
400	11 \times 11 \times 7	0.2729	0.4298	1.575	-18.400
	15 \times 15 \times 9	0.2724	0.4308	1.582	-18.410
	21 \times 21 \times 13	0.2727	0.4301	1.577	-18.404
	25 \times 25 \times 15	0.2727	0.4300	1.577	-18.407
500	15 \times 15 \times 9	0.2723	0.4308	1.582	-18.410
500	15 \times 15 \times 9	0.2724	0.4308	1.582	-18.411

截止能量情况下的原子位置的弛豫特性和表面能(见表 4). 在总能计算的基础上, 可以通过和大块钌晶体的总能比较, 得出 Ru(0001)面的表面能. 先计算大块钌中每个钌原子的平均能量 E_{bulk} , 然后计算整个包含弛豫的层晶 slab 的总能量 E_{slab} , 则表面能 σ 由公式(1)计算^[26]:

$$\sigma = \frac{1}{2A} (E_{\text{slab}} - NE_{\text{bulk}}) \quad (1)$$

其中 N 是 slab 中含有的钌原子的个数, A 是一个 slab 元胞的表面积(由于有两个表面, 所以表面积为 $2A$). 计算得出清洁的 Ru(0001)表面的表面能为 2.54

表 3 清洁 Ru(0001)表面弛豫特性和表面能

Table 3 Relaxation and surface energies of clean Ru(0001) surface

	Number of layers	$\Delta d_{12}/d_0(\%)$	$\Delta d_{23}/d_0(\%)$	$\Delta d_{34}/d_0(\%)$
One-side slab	6	-3.89	+0.02	+0.53
	7	-3.88	-0.27	+0.58
Two-side slab	9	-4.18	-0.08	+0.91
	11	-3.94	-0.17	+0.69
Experiment ^[9]		-2.1	-0.1	+0.5
Calculation ^[12]	4	-2.5	+0.7	0.0

6 layers=3 layers fixed+3 layers relaxed;

7 layers=4 layers fixed+3 layers relaxed;

9 layers=3 layers relaxed+3 layers fixed+3 layers relaxed;

11 layers=3 layers relaxed+5 layers fixed+3 layers relaxed

d_0 is the vertical distance between H atom and outmost Ru atom

(lattice constant c) and Δd_i is the variation of distance

between the i th and the j th layers.

表 4 不同截止能量情况下的原子位置的弛豫特性和表面能

Table 4 Relaxations and surface energies of atom sites with various cutoff energies

Cutoff energy (eV)	$\Delta d_{12}/d_0$ (%)	$\Delta d_{23}/d_0$ (%)	$\Delta d_{34}/d_0$ (%)	Surface energy ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)	Total energy (eV)
400	-3.89	+0.02	+0.53	2.56	-53.064
500	-3.80	+0.22	+0.60	2.54	-53.053

$\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$.

表层和次表层之间的弛豫幅度约为晶格常数的-3.9%左右. 本文的结果和理论计算结果比较一致, 但是和实验值之间有较大的差异. 我们推测这是由实验条件下“清洁”表面总有一定的氢杂质吸附所致. 在众多的无机小分子中, 氢分子由于体积小, 扩散容易, 具有很高的渗透性. 在进行固体表面吸附的研究时, 氢的吸附是非常难以从实验上进行有效的检测. 因此在高真空条件下制备出的过渡金属表面, 由于表面活性大等原因, 实际上很难排除氢污染.

2.2 $p(1 \times 1)$ -H 吸附 Ru(0001)表面的原子结构

下面考虑 $p(1 \times 1)$ -H 原子吸附. 用 VASP 计算得到 H_2 分子的结合能为 -4.48 eV, 和实验值 (-4.52 eV)^[23] 对照基本吻合. 本文分别计算了 100% 占据 hcp 位置、100% 占据 fcc 位置两种情况 (见图 1). 一般而言, 原子在固体表面吸附能的计算是以单个自旋极化的孤立原子作为参考点, 但是在实际对于具有双原子结构的分子考虑其原子吸附能时常以结合在分子中的原子作为参考点, 实际操作时两种计算得出的原子吸附能就有一个差别. 表 3 中所引用文献[2]中的吸附能是没有减去半个 H_2 分子结合能的结果, 如果考虑到分子结合能的因素, 与我们现在的计算结果完全符合.

对于 hcp 和 fcc 两种情况, 采用公式(2)计算吸附能:

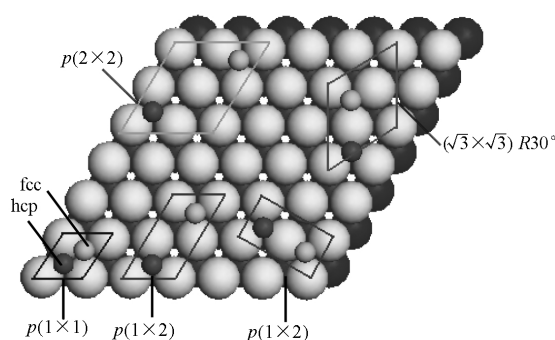


图 1 Ru(0001)表面氢原子吸附各种有序结构和计算中使用的表面元胞的结构示意图

Fig.1 Sketch map of each ordered configuration and surface cell used in the calculation of hydrogen adsorption on the Ru(0001) surface

The bigger atomic sphere is metal atom (Ru) and the smaller one represents the adsorbed hydrogen atom, among which the darker position is the hcp site and the lighter one is the fcc site; the adsorption situations under different coverages are marked here with frames.

$$E_{\text{ads}} = E^{\text{clean}} + \frac{1}{2} E^{\text{H}_2} - E^{\text{H-saturated}} \quad (2)$$

在此基础上, 计算了其表面原子弛豫和吸附 H 与最表层 Ru 原子层之间的距离, 具体结果见表 5. 为一致起见, 总能计算的平面波展开截止能量 E_{cut} 都取 400.0 eV.

从表 5 中不难发现用不同的 Ru 电子构型的 PAW 势计算得出的结果有一致的变化趋势. 实验中观察到的 $\Delta d_{12}/d_0$ 为 -1.30%^[24], 和本文的结果 -1.11% 相差不大, 加之吸附原子的覆盖度太大, 这种情况实际上并不大可能发生. 而这里得到 hcp 位置时的吸附能比 fcc 时只小了 0.06 meV, 说明 hcp 位置和 fcc 位置吸附能相差不大. 更加合理的解释可能是: hcp 位置的吸附和 fcc 位置的吸附各有一定的比例, 由于 hcp 位置时的吸附能比 fcc 时的小一些, 因此实际上氢原子占据 fcc 位置的几率要大一些. Ito 等^[25] 用 TOF-LERS 研究氢原子在 Ni(111)表面 $p(2 \times 2)$ 的单吸附结构, 发现氢原子不仅可以吸附于 fcc 位置而且也可以吸附于 hcp 位置. 在两个吸附位置上, 氢原子和最表层镍原子平面的垂直距离大约都在 0.11-0.15 nm 之间^[25].

2.3 $p(1 \times 2)$ -H、 $p(2 \times 2)$ -H 和 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -H 吸附 Ru(0001)表面的原子结构

本文还计算了 $p(1 \times 2)$ -H、 $p(2 \times 2)$ -H 和 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -H 吸附 Ru(0001)表面时的原子结构 (见图 1), 得到了吸附能、H-Ru 间距和弛豫特性等结果

表 5 $p(1 \times 1)$ -H 吸附 Ru(0001)表面的 H-Ru 间距、吸附能和弛豫特性的比较

Table 5 The comparison of H-Ru distances, adsorption energies and relaxations of Ru(0001) $p(1 \times 1)$ -H surface

Adsorption site	hcp	fcc	atop
$\Delta d_{12}/d_0(\%)$	-1.11	-1.55	-2.94
$\Delta d_{12}/d_0(\%)$	-1.30 ^[24]	-1.80±1.4 ^[5]	
$\Delta d_{23}/d_0(\%)$	-1.13	-0.53	-1.27
$\Delta d_{23}/d_0(\%)$	-0.33 ^[24]	0	
$\Delta d_{34}/d_0(\%)$	+1.07	+0.93	+2.32
$\Delta d_{34}/d_0(\%)$		0	
E_{ads}/eV	0.553(2.808 [*])	0.611(2.866 [*])	0.122
E_{ads}/eV	2.8 ^[2]	2.9 ^[2]	0.053 ^[24]
$D_{\text{H-surf}}/\text{nm}$	0.103	0.104	0.163
$D_{\text{H-surf}}/\text{nm}$	0.102 ^[2]	0.110±0.006 ^[22]	0.163 ^[24]

$D_{\text{H-surf}}$ is the distance between adsorbed H atom and outmost Ru atom, E_{ads} is the adsorption energy of each primitive cell;

^{*} the adsorption energy of atomic hydrogen including the binding energy of H_2 molecule

表6 $p(1\times 2)$ -H、 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -H 和 $p(2\times 2)$ -H 吸附 Ru(0001)表面的 H-Ru 间距、吸附能和弛豫特性的比较
Table 6 The comparison of H-Ru distances, adsorption energies, and relaxations of

Ru(0001) $p(1\times 2)$ -H, $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -H, $p(2\times 2)$ -H surface								
Coverage	Adsorption site	$\Delta d_{12}/d_0(\%)$	$\Delta d_{23}/d_0(\%)$	$\Delta d_{34}/d_0(\%)$	E_{ads}/eV	$E_{\text{ads}}/\text{eV}^{[24]}$	$D_{\text{H-surf}}/\text{nm}$	$D_{\text{H-surf}}/\text{nm}^{[24]}$
$p(1\times 2)$	hcp	-2.43	-0.74	+1.09	0.653	0.553	0.103	0.100
	fcc	-2.96	-0.38	+1.04	0.715	0.603	0.107	0.104
	atop	-2.62	-0.51	+0.72	0.249	0.103	0.164	0.164
$p(2\times 2)$	hcp	-3.26	-0.52	+0.12	0.774		0.103	
	fcc	-3.63	-0.11	+1.12	0.852		0.109	
	atop	-4.10	-0.30	+1.15	0.406		0.167	
$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$	hcp	-2.99	-0.24	+1.39	0.685	0.503	0.107	0.106
	fcc	-3.50	-0.07	+1.43	0.783	0.593	0.110	0.106
	atop	-4.10	-0.14	+1.22	0.351	0.153	0.165	0.165

(见表6). 这里要强调一点, 图1中 $p(1\times 2)$ -H吸附有两种构型, 但实际上这两种构型是等效的, 因为其原子位置和吸附位置完全相同, 因此只需计算一种情况即可. 这里只计算了 100%覆盖 hcp 位置和 100%覆盖 fcc 位置以及 atop(顶位)位置三种情况.

比较 $p(1\times 1)$ -H吸附时的结果: hcp位置时吸附能 E_{ads} 为 0.553 eV, 而氢原子占据 fcc 位置的 E_{ads} 是 0.611 eV, 说明氢原子以 $p(1\times 1)$ -H吸附的单原子吸附能比其它覆盖度下都要小. 考虑到各种覆盖度下氢原子的吸附能非常接近, 说明吸附氢原子之间的相互作用比较小, 因此在低 H_2 分压条件下, 出现其它的吸附结构也是可能的. 在这类化学吸附中, 对吸附结构影响比较大的另一个因素是氢原子在表面上的 hcp 和 fcc 格位之间的扩散势垒高度, 它决定了各种吸附结构之间转变的物理通道. 表 7 列出了在这些结构模型下功函数的理论计算结果. 由于在现有的实验和计算中, 缺乏系统的有关该表面吸附原子氢的功函数数据, 我们给出的这些结果有助于进一步的实验和理论验证. 这些数据的特点是, 氢原子的吸附对于 Ru(0001)面功函数的改变非常之小, 约为 10 meV 的数量级, 说明被吸附物和金属衬底之间的电荷转移的效应几乎可以忽略. 文献[28]给出的用光电发射测量的多晶 Ru 的表面功函数为 4.71 eV, 而我们计算的是 Ru(0001)面的功函数约为 5.03 eV. 一般认为这些结果是基本一致的.

表7 氢原子吸附 Ru(0001)表面功函数(eV)
Table 7 Calculated work functions (eV) of Ru(0001)-H surface

Adsorption site	clean	$p(1\times 1)$	$p(1\times 2)$	$p(2\times 2)$	$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$
fcc	5.033	5.052	5.067	5.186	5.050
hcp	5.033	5.023	5.077	5.093	5.064

2.4 在 $p(1\times 1)$ -H 覆盖度下 hcp 和 fcc 吸附位氢原子的振动频率

计算了饱和覆盖度 $p(1\times 1)$ -H下H原子在Ru表面的振动频率. 平面内 fcc 和 hcp 吸附位震动频率的计算结果分别是 889 cm^{-1} 和 825 cm^{-1} , 与实验值的 820 cm^{-1} [27] 符合较好. 垂直于衬底表面的fcc和hcp吸附位震动频率的计算结果分别是 1178 cm^{-1} 和 1164 cm^{-1} , 与实验值的 1137 cm^{-1} [27] 也符合较好. 在文献[7,16]中详细讨论了 H 在 Ru(0001)表面振动的成因和频率, 尤以 Menzel 等[10]的讨论最具代表性. 他们通过 HREELS 得出的结论是: 在饱和覆盖度下, 氢原子垂直于和平行于 Ru(0001)表面的振动频率分别为 1137 cm^{-1} 和 820 cm^{-1} . 由于氢原子在 XY 平面内具有 C_{3v} 的对称性, 故原子振动频率在平面内形成简并. 这和我们的模拟结果完全符合. 由表 6 中数据比较可以发现, hcp 位的吸附能小于 fcc 位, 但两者的振动频率与实验都相差不大, 因此并不会影响总能计算结果.

3 结论

在第一性原理的基础上, 计算研究了理论和实验上长期以来存在分歧的 Ru(0001)表面氢原子吸附问题, 得到了一系列关于吸附能和弛豫特性等数据, 并主要讨论解决了以下问题: (1) $p(1\times 1)$ -H 吸附 Ru(0001)表面时的吸附位置; (2)其它不同覆盖度下的 H 原子情况, 与 $p(1\times 1)$ 比较, 得到了最可能的吸附情况. 研究结果显示, 把实验值和本文得到的 hcp、fcc 分别占据 100%时的吸附能相比较发现, hcp 和 fcc 位置的吸附各有一定的比例. 由于 hcp 位置时的吸附能比 fcc 时的小一些, 因此实际上氢原子占据 hcp 位置的几率要小一些. 另外, 还分别计算了

$p(1\times 2)$ -H, $p(2\times 2)$ -H 和 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -H 吸附这三种情况, 并和 $p(1\times 1)$ -H 吸附做了比较. 由于 $p(1\times 1)$ -H 吸附时的单原子吸附能最大, 在氢的分压比较小或者低覆盖度条件下, Ru(0001)表面的原子氢吸附的最可能的方式是孤立吸附形式. 如果覆盖度小于 1.0 ML, 就会出现 $p(1\times 1)$ 和清洁的区域相分离的情况. 考虑到各种覆盖度下氢原子的吸附能非常接近, 说明吸附氢原子之间的相互作用比较小, 因此出现其它的吸附结构也是可能的. 在这类化学吸附中, 对吸附结构影响比较大的另一个因素是氢原子在表面上的 hcp 和 fcc 格位之间的扩散势垒高度, 它决定了各种吸附结构之间转变的物理通道.

对于清洁的 Ru(0001)表面, DFT 理论计算得出的表面弛豫 $\Delta d_{12}/d_0$ 为 -3.89% , 吸附氢原子后变为 -1.11% 左右, 氢的污染对于清洁 Ru(0001)表面结构测量的影响是显而易见的.

References

- 1 Storch, H. H.; Golumbic, N.; Anderson, R. B. *The Fisher-Tropsch and related syntheses*. New York: John Wiley, 1951: 1-234
- 2 Chou, M. Y.; Chelikowsky, J. R. *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, **59**: 1737
- 3 Feibelman, P. J.; Hamann, D. R. *Surf. Sci.*, **1983**, **119**: 153
- 4 Teeter, G.; Erskine, J. L. *Phys. Rev. B*, **2000**, **61**: 13929
- 5 Lindroos, M.; Pfnur, H.; Menzel, D. *Surf. Sci.*, **1983**, **133**: 443
- 6 Lindroos, M.; Pfnur, H.; Menzel, D. *Phys. Rev. B*, **1986**, **33**: 6684
- 7 Barteau, M. A.; Broughton, J. Q.; Menzel, D. *Surf. Sci.*, **1983**, **133**: 443
- 8 Methfessel, M.; Scheffler, M. *Phys. Rev. B*, **1992**, **46**: 4816
- 9 Feibelman, P. J.; Hourston, J. E.; Davis, H. L.; O'Neill, D. G. *Surf. Sci.*, **1994**, **302**: 81
- 10 Over, H.; Bludau, H.; Skottke-Klein, M.; Ertl, G.; Moritz, W.; Campbell, C. T. *Phys. Rev. B*, **1992**, **45**: 8639
- 11 Menzel, D. *Surf. Sci.*, **1994**, **318**: 437
- 12 Stampfl, C.; Schwegmann, S.; Over, H.; Scheffler, M.; Ertl, G. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**: 3371; Stampfl, C.; Scheffler, M. *Phys. Rev. B*, **1996**, **54**: 2868
- 13 Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B*, **1990**, **41**: 7892
- 14 Kresse, G.; Furthemuller, J. *Comput. Mater. Sci.*, **1996**, **6**: 15; *Phys. Rev. B*, **1996**, **54**: 11169
- 15 Chen, W. B.; Tao, X. M.; Zhao, X. X.; Tan, M. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **21**: 1086 [陈文斌, 陶向明, 赵新新, 谭明秋. 物理化学学报, **2006**, **21**: 1086]
- 16 Kostov, K. L.; Widdra, W.; Menzel, D. *Surf. Sci.*, **2004**, **560**: 130
- 17 Blöchl, P. E. *Phys. Rev. B*, **1994**, **50**: 17953
- 18 Kresse, G.; Joubert, J. *Phys. Rev. B*, **1999**, **59**: 1758
- 19 Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**: 3865; **1997**, **78**: 1396
- 20 Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B*, **1976**, **13**: 5188
- 21 Chiarotti, G. *Physics of solid surfaces: Electronic and vibrational properties*. Berlin: Springer-Verlag, 1994: Landolt-Börnstein New Series, Vol. 24, Group III, Part b
- 22 Lindroos, M.; Pfnur, H.; Feulner, M.; Menzel, D. *Surf. Sci.*, **1987**, **180**: 237
- 23 Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular structure and molecular spectra IV: Constants of diatomic molecules*. New York: Van Nostrand-Reinhold, 1979: 123-125
- 24 Xu, L.; Xiao, H. Y.; Zu, X. T. *Chem. Phys.*, **2005**, **315**: 155
- 25 Ito, T.; Umezawa, K.; Nakanishi, S. *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, **147**: 146
- 26 Zhao, X. X.; Tao, X. M.; Chen, W. B.; Chen, X.; Shang, X. F.; Tan, M. Q. *Acta Phys. Sin.*, **2006**, **55**: 3629 [赵新新, 陶向明, 陈文斌, 陈鑫, 尚学府, 谭明秋. 物理学报, **2006**, **55**: 3269]
- 27 Baddorf, A. P.; Jahnsa, V.; Zehner, D. M.; Zajonzb, H.; Gibbs, D. *Surf. Sci.*, **2002**, **498**: 74
- 28 Lide, R. D. *CRC handbook of chemistry and physics*. 84th ed. London: CRC Press, 2003