

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

H 在 Mg(0001)表面吸附、解离和扩散的第一性原理研究

吴广新¹ 张捷宇^{1,*} 吴永全¹ 李 谦¹ 周国治^{1,2} 包新华³(¹上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072; ²北京科技大学理化系, 北京 100083; ³上海大学理学院, 上海 200444)

摘要: 采用基于密度泛函的第一性原理方法, 同时结合Nudged Elastic Band方法, 系统研究了H₂分子和H原子在Mg(0001)表面的吸附过程. 给出了H₂分子的解离路径和势垒, 结果表明H₂分子的吸附过程中仅存在物理吸附; 在给出H原子在Mg(0001)表面的吸附势能面的基础上, 进一步研究了H原子在Mg(0001)表面及体内的扩散过程. 计算发现, Mg(0001) slab存在表面效应, 且对H原子的表面扩散影响较明显. 在此基础上, 通过比较解离、扩散和放氢环节的激活能数据, 为H₂分子的解离和氢化物的放氢过程是速控步骤这一结论提供了理论支持.

关键词: 第一性原理; 势能面; 吸附能; 解离; 扩散

中图分类号: O641

First-Principle Calculations of the Adsorption, Dissociation and Diffusion of Hydrogen on the Mg(0001) Surface

WU Guang-Xin¹ ZHANG Jie-Yu^{1,*} WU Yong-Quan¹ LI Qian¹CHOU Kuo-Chih^{1,2} BAO Xin-Hua³

¹School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China;

²Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China;

³College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China)

Abstract: First-principle pseudopotential plane wave calculations and the Nudged Elastic Band method based on the density functional theory (DFT) were used in this article to study the dissociation of molecular hydrogen on a Mg(0001) surface and the subsequent diffusion of atomic hydrogen into the magnesium substrate. First, the dissociation pathway of H₂ and the relative barrier were investigated. It was shown that physical adsorption rather than chemisorption of molecular hydrogen was observed in the calculation of the dissociation process of molecular hydrogen. Also, the diffusion process of atomic hydrogen on Mg(0001) was presented. The surface effect, which affected the diffusion of hydrogen obviously, was observed. Finally, comparing the values of the activation energies for the steps of dissociation, diffusion, and desorption, our calculation further showed that the dissociation of H₂ and desorption of hydride were the rate-limiting steps.

Key Words: First-principle; Potential energy surface; Adsorption energy; Dissociation; Diffusion

氢是理想的替代能源, 可广泛用来进行能量的存储、传输和转换. 在整个氢能系统中, 储氢是最关键的环节之一, 特别是在移动电池领域, 有着令人欣喜的应用前景^[1]. 这其中镁基储氢合金具有储氢量大、

质量轻、价格低以及资源丰富等优点, 吸引了许多研究者的关注^[2]. 但其吸放氢速率较慢, 表面容易形成致密的钝化层、氢化物稳定导致释氢温度过高等缺点, 限制了它的实用化进程^[3]. 造成Mg基储氢材料动

Received: August 27, 2007; Revised: October 12, 2007; Published on Web: November 15, 2007.

English edition available online at www.sciencedirect.com

*Corresponding author. Email: zjy6162@staff.shu.edu.cn; Tel: +8621-56337920.

上海市“登山行动计划”重点基础项目(06JC14031)、上海市青年科技启明星计划(06QA14021)、全国博士学位论文作者专项资金(200746)和上海市科学委员会(05JC14064)资助

力学性能差的因素较多,还没有相对统一的结论,比如, H_2 的化学解离需要较高的能量, Mg 表面易形成稳定的氢化物层,这些都有可能阻碍 H 原子向体内扩散. 在纯 Mg 吸附氢的初始阶段,限制性环节是 H_2 分子的化学吸附而非 H 原子的扩散^[4];随着 H 原子的扩散, Mg(0001)表面形成了氧化物和氢化物的混合钝化层,限制了 H 原子的进一步扩散,成为新的速率限制步骤^[3].

目前,人们针对 Mg 的吸放氢过程进行了大量的实验和理论研究^[5]. 其中, Plummer 等^[6,7]采用能量损失谱(EELS)和热力学脱附光谱(TDS)研究了 H_2 分子、H 原子与 Mg 的相互作用,同时观察到了很明显的原子氢形成的氢化物的化学吸附态的存在. Renner 等^[8]研究 H 原子在 Mg 中的扩散特性,计算得到 300 K 时的扩散系数为 $D=4.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Töpler 等^[9]利用中子衍射手段发现 350 K 下 MgH_2 中 H 原子的扩散速率比纯 Mg 中 H 原子的扩散速率小三个数量级. Johansson 等^[10]采用离子散射光谱(ISS)、X 射线光电谱(XPS)和升温化学吸附仪(TPD)等手段研究了 Mg 清洁和掺杂表面,发现 H_2 分子解离势垒为 0.6–0.9 eV,加入掺杂元素 Pt 后,解离势垒明显降低. Nørskov 等^[11]采用从头计算的方法研究了 H_2 分子在 Mg(0001)表面的吸附和解离后发现表面存在化学吸附, H_2 分子的解离势垒为 0.5 eV. Bird 等^[12]采用第一性原理计算后发现桥位是 H_2 分子解离的最佳位置,解离势垒为 0.4 eV. Jacobson 等^[13]采用自旋极化电荷密度计算后发现 H 原子在 Mg(0001)表面向体内扩散时存在 0.5 eV 的势垒. Vegge 等^[14]对 H_2 分子的解离和 H 原子的扩散进行了详细的研究,同样发现 H_2 的解离位置为桥位,但是解离势垒为 1.15 eV,明显高于前人的实验数据和理论数据,同时 H 原子从表面向体内扩散的激活能为 0.53 eV,与 Nørskov 计算结果不同的是吸附 H_2 分子的过程中没有发现化学吸附,仅观察到了物理吸附.

综上所述,我们发现,人们对 H_2 分子及 H 原子在 Mg 表面的吸附方面的问题,不论是认识上还是研究结果上都存在较大的差异,比如 H_2 分子的解离势垒. 与此同时,大多数的理论计算都集中在不同过渡金属掺杂对储氢材料体结构解氢性能的影响方面^[15–17],表面吸附方面的计算研究则相对较少. 而对储氢合金,其表面状态对氢化反应影响甚大,特别是吸氢过程的初始时期^[18,19]. 因此,本文采用基于密度泛函的第一性原理方法,通过系统研究 Mg(0001)表

面特性以及 H_2 分子、H 原子在 Mg(0001)表面的吸附性质,探讨了 Mg 基储氢材料吸放氢过程中可能的限制性步骤,并为进一步的实验提供相应的微观机理和理论数据.

1 计算框架、模型和方法

本文总体计算框架如下:首先计算了 Mg 体结构晶格参数, Mg(0001)内层弛豫和 H 原子在 Mg(0001)表面的吸附势能面;然后在此基础上研究了 H_2 分子在 Mg(0001)表面的解离、H 原子在 Mg(0001)表面及体内的扩散过程. 所有计算均采用基于密度泛函理论的 VASP 总能计算程序软件包^[20,21]. 解决 Schrödinger 方程过程中,交换关联能采用广义梯度近似(GGA)中的 Perdew and Wang(PW91)形式^[22],选择了投影缀加平面波 PAW^[23,24]赝势来精确描述电子-离子相互作用,价电子 Kohn-Sham 波函数采用平面波(PW)基组展开. 基态电荷密度通过 RMM-DIIS^[25,26]和 Pulay^[25,27,28]混合算法来计算. 不可约布里渊区采样采用近年来流行的 Monkhorst-Pack^[29]方法来划分 k 点网格. 采用 Blochl 等^[30]修正的 Linear-Tetrahedron 方法来精确地计算系统总能. 基态原子构型选用 Hellman-Feynman^[31,32](H-F)力场进行优化,算法为共轭梯度(CG)^[33]或准牛顿方法(QN)^[25]. 弛豫过程中,在电子波函数自洽后计算各原子所受的 H-F 力,利用该力的大小和方向来帮助调整各原子的位置,如此重复,最后使原胞中每个原子所受的 H-F 力都小于 $0.05 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$. 计算在最小化的快速傅立叶变换(FFT)网格上进行.

计算初始阶段,为了验证所采用的方法和模型的合理性,同时也为本文计算结果提供一个参考. 首先计算了 Mg 体结构晶格参数,选取模型为含有两个 Mg 原子的原胞,如图 1(a)所示,截止能量为 400 eV, k 点网格为 $11 \times 11 \times 11$,它是经过优化的,即再扩大网格,体系总能变化小于 $0.0005 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$. 随后将获得的 Mg 体结构晶胞参数作为构建 Mg(0001)表面结构的输入参数,模型选用周期性六层基底的 slab 超元胞 $p(2 \times 2)$ 构型,如图 1(b)所示,为了防止平板的上下表面由于周期性边界条件带来的人为相互作用而使计算结果出现失真,本文采用通常做法,即将表面放置在平板底部,而表面上方和周期性的下方用真空加装,真空厚度取为 1.5 nm. 计算时,允许所有六层原子进行弛豫,首先对 slab 进行了结构优化,随后在优化的结构中引入一个 H 原子,引入前后,

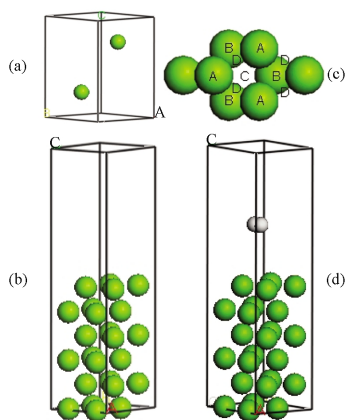


图 1 本文采用的计算模型

Fig.1 Computational model used in this article

(a) primitive cell of hcp Mg; (b) Mg(0001) slab; (c) adsorption sites of Mg(0001) surface: A-on top site, B-hcp site, C-fcc site, D-bridge site; (d) initial state of H₂ dissociation

表面布里渊区 k 点网格划分均为 $7 \times 7 \times 1$, 截止能量仍然选取为 400 eV.

计算 H₂ 分子的解离和 H 原子的扩散时, 采用 Nudged Elastic Band (NEB)^[34,35] 方法来确定势能面上活化过程中的激活能和最低能量路径 (MEP). NEB 方法是一种在已知反应初态和终态情况下确定 MEP 的有效方法, 该方法已被广泛地用于研究固体表面反应历程, 它尤其适合于在平面波基组方法基础上求解 MEP^[36]. 在该方法中, MEP 通常由 4–23 个中间态组成 (不包括初态和终态), 相邻的态之间通过一根“弹簧”连接以保证态之间的连续性, 这些弹簧组成了所谓的弹性带, 通过最小化各中间态的受力, 使得该弹性带最终收敛为 MEP, 其中能量最高的态对应于反应过渡态 (TS). 计算中, H₂ 解离过程考察的中间态数目为 8 个; H 原子的表面扩散和体扩散过程中, 考察数目则分别为 11 和 20 个. 解离初始构型中, H₂ 分子距离表面 0.63 nm, 如图 1(d) 所示.

由于此计算相当耗时, 因此 k 点网格采用 $3 \times 3 \times 1$, 截止能量选取为 300 eV. 测试计算显示, 采用上述参数计算过渡态与初态能量差与采用 $7 \times 7 \times 1$ 的 k 点网格和 400 eV 能量截断半径计算出的能量差不超过 0.02 eV.

2 计算结果和讨论

2.1 Mg 体结构

采用上述参数计算 hcp 型 Mg 体结构的总能后, 得到离散的能量-体积关系, 再用等温状态方程 Birch-Murnaghan^[37] 拟合数据, 从而得到平滑的能量-

体积曲线, 进而得到平衡体积对应的晶格参数, 计算结果是 $a=0.319$ nm, $c/a=1.62$, 与实验值 ($a=0.321$ nm, $c/a=1.624$ ^[38]) 吻合较好. 内聚能为体结构中每个原子的总能与自由原子总能之差值, 自由原子总能可通过计算立方晶胞中的单原子能量来得到, 为了保证不与其周围的原子产生相互作用, 晶胞尺寸选取为 1.0 nm \times 1.0 nm \times 1.0 nm. 计算出的 Mg 体结构内聚能为 $E_{\text{coh}}=-1.48$ eV \cdot atom⁻¹, 与实验值 (-1.51 eV \cdot atom⁻¹)^[39] 吻合很好, 从而说明本文的计算结果是可信的.

2.2 Mg(0001) 表面结构

Mg(0001) 表面优化计算显示: 最靠近表面的三层原子结构的弛豫效应最大, 这与实验观察^[40] 吻合. 通过分析弛豫后的表层原子坐标, 发现表面原子层间弛豫总是表现为向外膨胀, 而整个模型 (包含 slab 和真空层) 也表现为向 z 方向增大, 从 Wachowicz 等^[41] 观察的结果也可得到同样的现象. 从表 1 中的内层弛豫变化情况可以看到, 整个 Mg(0001) 表面的层间距离均有增大, 且呈对称形式, 出现这种现象是因为计算中采用了周期性条件, 最下层的原子层与最上层的原子层是等价的. 一个值得注意的事实是大多数金属的表面原子层间弛豫表现为收缩, 而 Mg(0001) 薄膜是个例外^[42,43], 其原因是金属表面电荷密度的 Friedel 振动形成的静电力场所引起的^[44]. 同时, 优化后的 Mg(0001) 表面没有显示重构现象.

2.3 Mg(0001) 表面势能面

为了研究 H 原子在 Mg(0001) 表面的吸附特性, 首先需要确定一系列能量较低的吸附位置, 因此计算了 H 原子在 Mg(0001) 表面的势能面 (PES). 势能面的定义可由 Born-Oppenheimer 近似来得到, 将电子和芯核的运动分开, 势能面决定芯核的运动路径. 在绝热 Born-Oppenheimer 近似中, 电子瞬间调整它的位置以追随芯核的运动, 因此, 势能面可以认为是原子或分子相互碰撞过程中的运动势能, 各种可能的电子态组成了离散的表面 PES^[45]. 由于计算耗时相当严重, 本次计算选取有 4 个原子单层构成的超原胞结构. 势能面的计算遵循如下规则^[46]: 考虑到计算量问题, 基底原子在计算过程中不发生弛豫; 在每个计算划分格点位置, 当引入一个 H 原子时, 限制 H 仅在 z 方向移动, 计算出最合适的吸附位置和能量即可. 计算共包含 121 个位置处的能量. 计算结果显示, H 原子在 Mg(0001) 表面有两个最低能量吸附特征位置, 分别是图 2 中所示的能量最低的 fcc 位置和能量稍高的 hcp 位置. 一般文献认为 Mg(0001)

表 1 Mg(0001)表面吸附 H 前后层间弛豫结果
Table 1 Changes in the interlayer spacing (Δd_{ij}) of Mg(0001) surface for clean and injected H atom

Reference	Δd_{12}	Δd_{23}	Δd_{34}	Δd_{45}	Δd_{56}	Layer numbers
GGA (this work)	+1.22	+0.57	+0.38	+0.57	+1.22	6
PBE ^[45]	+1.24	+0.24	-0.72			7
GGA ^[41]	+2.04	+1.13	+0.72			7
GGA ^[44]	+1.8	+0.2	-0.3			14
exp. (0 K) ^[46]	+1.7					12
exp. (100 K) ^[47]	+1.9	+0.8	+0.4			

$$\Delta d_{ij}=100\% \times (d_{ij}-d)/d$$

面存在 top 和 bridge 位置, 从本文势能面显示结果可以看出, on-top 和 bridge 位置能量较高, 显然 H 原子吸附在此位置上并不稳定.

2.4 Mg(0001)表面吸附能

由于势能面计算比较粗糙, 因此仍然进行了 on-top、hcp、fcc 和 bridge 四个吸附位置的计算. 采用公式(1)计算吸附能:

$$E_{\text{ads-H/Mg(0001)}}=E_{\text{H/Mg(0001)}}-(E_{\text{Mg(0001)}}+E_{\text{H}}) \quad (1)$$

其中 $E_{\text{H/Mg(0001)}}$ 是含有 6 个 Mg 原子单层(每层含 4 个原子)和一个氢原子吸附单层的总能量, $E_{\text{Mg(0001)}}$ 是 6 个 Mg 原子单层的超原胞的总能量, E_{H} 是自由氢原子的总能量(置于 1.0 nm×1.0 nm×1.0 nm 超元胞中). 负值的吸附能表明吸附体系比单独的组分体系稳定, 且负值越小, 吸附 H 原子的构型就越稳定. 通过比较吸附能大小, 即可确定 Mg(0001)表面的主要吸附位置. 计算得到的不同位置的吸附能列于表 2 中. 需要说明的是, 在计算 bridge 位置时 H 原子向 fcc 位置移动的几率很大, 因为此时的原子处于一个动力学不稳定的位置, 这与 Na 在 Mg(0001)表面的吸附特性类似^[50]. 从表2中可看到fcc位置和hcp位置是H原子较易吸附的位置, 前者与后者的吸附能量差值小于40

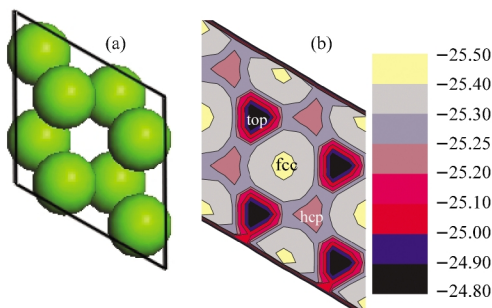


图 2 H 原子在 Mg(0001)表面的势能面

Fig.2 Configuration for the potential energy surface (PES) of H on Mg(0001) (a) and the result of PES (b)

Black and grey colors represent the highest and lowest of energy, respectively. The unit in figure (b) is eV.

meV, 表明 fcc 位是 H 在 Mg(0001)表面的最佳吸附位置, 吸附稳定的原因是在此位置H原子的s轨道与表面 Mg 原子的 p 轨道悬挂键有很强的相互作用^[42].

2.5 H₂ 分子的解离

在 NEB 计算中, 首先要对初态(IS)、末态(FS)进行优化计算, 找到最优构型. 计算发现IS到FS过程的能量差为84 meV, 这与能量损失实验结果92 meV^[6]相吻合. 本文的计算结果验证了存在 H₂ 分子的物理吸附, 因为在 IS 构型时, H—H 键长为 0.0748 nm(见表3), 与DFT优化计算的气相键长接近^[51], 同时吸附过程没有发现分子的化学吸附. 为了进一步验证这一结论, 计算了 H₂ 分子在 Mg(0001)表面的吸附, 吸附表面没有发现电荷转移, 吸附能为 0.023 eV, 说明不存在分子化学吸附, 这与 Vegge^[14]的计算结果一致. 为尽可能完整地展现解离过程, 计算初始阶段给出的解离路径为 vacuum→hcp→fcc, 与 Vegge^[14]的计算结果不同的是, 本文的计算结果中并没有发现解离中间态包含 hcp 构型, 这说明最优解离路径是不通过 hcp 位置的. 通过图 3 和表 3 中 MEP 可以看到, Image 7 构型时 H₂ 分子发生解离, 解离时的 H—H 键长为 0.1179 nm, 解离位置为表面桥位, 与现有的理论、实验现象吻合^[56,52]. 计算出的解离势垒为1.05 eV, 这个结果与 Vegge^[14]的结果(1.15 eV)、Du等^[52]的结果(1.05 eV)比较吻合, 但大于Johansson等^[10]的实验结果(0.6–0.9 eV)和Nørskov等^[53]的计算结果(0.5 eV), Johansson认为造成差别的原因可能是存在台阶位(step sites), 因为台阶位置的解离能要小于平台位(terrace sites)的解离能, 这样的现象存在于双原子分子解离反应中^[54,55]. 同时也可以看到, 当 H₂ 分子解离为两个 H 原子后, 即形成两个 fcc 吸附后, H 原子再脱附成为 H₂ 分子的势垒为 1.14 eV, 与 TDS 实验值^[6,7](1.0 eV)吻合, 该值略大于 H₂ 分子解离势垒, 这说明 Mg—H 键能很强, Mg 原子与 H 原子一旦形成离子键, 需要更大的能量才能使其放氢. H₂ 的解离和放氢过程均为速率控制步骤.

表 2 不同吸附位置的吸附特性

Table 2 Adsorption energy (E_a), adsorbate height (h_a), bond length (l) for different adsorption sites considered for H atom on Mg(0001) surface

Site	E_a /eV	h_a /nm	l_{MgH} /nm
on-top	-1.04	0.176	0.1762
hcp	-2.52	0.074	0.1983
fcc	-2.56	0.032	0.1949
bridge	-1.89	0.080	0.1939

表 3 H₂ 分子在 Mg(0001)面解离过程中最低能量路径 (MEP)上各中间态的构型参数和相对能量

Table 3 The H—H distance, dissociation height (h_d), and relative energy (E_r) of dissociation process of H₂ on Mg(0001) surface

Image	H—H distance(nm)	h_d /nm [*]	E_r /eV
0	0.0748	0.6306	0
1	0.0747	0.4986	0.067
2	0.0748	0.4967	0.238
3	0.0750	0.4150	0.396
4	0.0751	0.3386	0.451
5	0.0770 (rotation an angle)	0.2666	0.412
6	0.0789	0.1882	0.338
7	0.1179	0.1266	0.290
8	0.2274	0.0770	0.292
9	0.3209	0.0651	-0.084

*height of the average vertical distance of H₂ to the substrate

2.6 H 原子的扩散

为了模拟原子的扩散, 计算中将一个 H 原子放置于 Mg(0001)表面, 初始态 IS 为 top 位置, 最终态 FS 为 fcc 位置. 图 4(a)即为 H 原子从 top 位置扩散到 fcc 位置的扩散路径. 前面势能面的计算已经表明, top 位置能量较高, 而扩散计算表明, H 原子从 top 位置扩散到 hcp 位置是一个自发的过程. 从 hcp 到 fcc 位置的激活能为 0.21 eV, 这与 Jacobson 等^[13]的计算结果(0.15 eV)和 Vegge^[14]的计算结果(0.14 eV)相近. 其中 hcp 与 fcc 位置的能量差 $E_{hcp}-E_{fcc}=30$ meV, 与 Jacobson 等^[13]的 25 meV 和 Vegge^[14]的 20 meV 比较吻合. 图 4(b)为 H 原子从表面 fcc 位置沿此空洞向体内垂直扩散的能量路径, 其中表面层向体内扩散的势垒为 0.45 eV, 此结果与 Vegge^[14]的计算值(0.53 eV)、Jacobson 等^[13]的计算值(0.50 eV)相吻合. Fcc inner1 位置为 H 原子扩散到体内的第一个平衡位置, 在此基础上, 本文又对 H 原子的进一步扩散

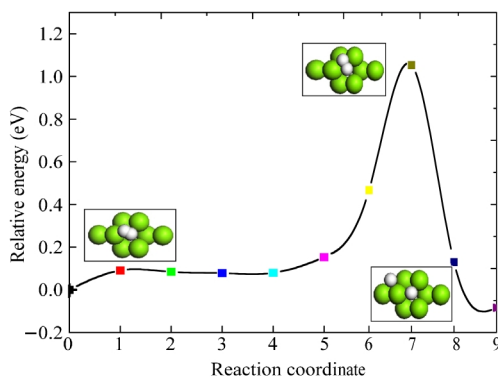


图 3 H₂ 分子在 Mg(0001)表面解离的反应路径图
Fig.3 The minimum-energy path (MEP) for H₂ dissociation on Mg(0001) surface

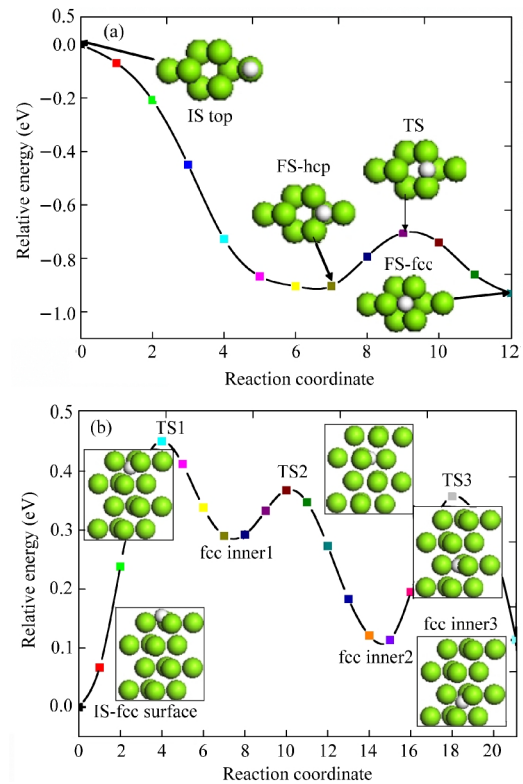


图 4 H 原子从 hcp 扩散到 fcc 位置的反应路径图形
Fig.4 The minimum-energy path for H diffusion from top to fcc on surface (a) and H diffusion from fcc-surface to fcc-inner3 (b)

进行了研究, 最终到达 fcc inner2 位置, 由于 H 原子在 fcc inner1 处时体系总能量较高, 导致此过程的激活能降为 0.08 eV, 这表明 Mg(0001)表面层能量对 H 原子的扩散产生了影响, 本文把它归结为表面效应, 但是 Vegge^[14]认为 Mg(0001)表面效应对 H 原子扩散影响很小. 为了验证这一结论, 我们又对 H 原子从 fcc inner2 到 fcc inner3 的扩散进行了研究. 结果显示, 此过程的激活能约为 0.25 eV, fcc inner2 位置和 fcc inner3 位置能量差距较小, 此时表面效应已经可以忽略, 这说明表面对 H 原子扩散性能的影响仅局限在表面层.

3 结论

本文采用第一性原理和 NEB 方法对 Mg 体结构和面结构的静态特性和吸附特性进行了研究. 计算发现 H₂ 分子在 Mg(0001)表面的解离过程存在物理吸附, 不存在分子化学吸附; H₂ 分子的解离势垒约为 1.05 eV, 解离位置发生在桥位, 放氢势垒为 1.14 eV, 验证了 Mg 材料吸氢后的高稳定性, 此数据支持 H₂ 分子的解离和放氢过程均为速率控制步

骤这一结论; H 原子在 Mg(0001)表面的横向扩散势垒为 0.21 eV, 而由表面 fcc 位进入表面第二层的势垒为 0.45 eV, 进入表面第三层的势垒为 0.08 eV, 进入表面第四层的势垒为 0.25 eV, 这说明表面存在表面效应, 且表面效应对 H 原子的初始扩散有着显著的影响, 但影响范围仅限表面层; 扩散势垒数据也表明表面扩散要比体内扩散更容易一些, 这与普遍的实验结论相吻合.

致谢: 对在第一性原理计算中与郑州大学王昶清老师的有益讨论表示感谢! 计算资源得到“上海高校网络技术 E-研究院”赞助, 在此表示感谢.

References

- 1 Wagemans, R. W. P.; Lenthe, J. H. V.; Jongh, P. E. D.; Dillen, D. A. J.; Jong, K. P. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**: 16675
- 2 Hu, Z. L. *Hydrogen storage materials*. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 147–160 [胡子龙. 贮氢材料. 北京: 化学工业出版社, 2002: 147–160]
- 3 Barkhordarian, G.; Klassen, T.; Bormann, R. *J. Alloys. Compds.*, **2004**, **364**: 242
- 4 Sakintuna, B.; Darkrim, F. L.; Hirscher, M. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, **32**: 1121
- 5 Zhou, Z.; Yan, T. Y.; Gao, X. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22** (9): 1168 [周震, 言天英, 高学平. 物理化学学报, **2006**, **22** (9): 1168]
- 6 Sprunger, P. T.; Plummer, E. W. *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, **187**: 559
- 7 Sprunger, P. T.; Plummer, E. W. *Surf. Sci.*, **1994**, **307–309**: 118
- 8 Renner, J.; Grabke, H. J. *Z. Metallk.*, **1978**, **69**: 639
- 9 Töpler, J.; Buchner, H.; Söufferer, H.; Knorr, K.; Prandl, K. *J. Less-Common Met.*, **1982**, **88**: 397
- 10 Johansson, M.; Ostenfeld, C. W.; Chorkendorff, I. *Phys. Rev. B*, **2006**, **74**: 193408
- 11 Nørskov, J. K.; Houmøller, A.; Johansson, P. K.; Lundquist, B. I. *Phys. Rev. Lett.*, **1981**, **46**: 257
- 12 Bird, D. M.; Clarke, L. J.; Payne, M. C.; Stich, I. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, **212**: 518
- 13 Jacobson, N.; Tegner, B.; Schroder, E.; Hyldgaard, P.; Lundqvist, B. I. *Comput. Mater. Sci.*, **2002**, **24**: 273
- 14 Vegge, T. *Phys. Rev. B*, **2004**, **70**: 035412
- 15 Vajeeston, P.; Ravindran, P.; Kjekshus, A.; Fjellvåg, H. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, **89**: 175506
- 16 Vajeeston, P.; Ravindran, P.; Hauback, B. C.; Fjellvåg, H.; Kjekshus, A.; Furuseth, S.; Hanfland, M. *Phys. Rev. B*, **2006**, **73**: 224102
- 17 Song, Y.; Guo, Z. X.; Yang, R. *Mater. Sci. Eng. A*, **2004**, **365**: 73
- 18 Li, Q. Ph. D. Dissertation. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2004 [李谦. 博士学位论文. 北京: 北京科技大学, 2004]
- 19 Friedlmeier, G.; Groll, M. *J. Alloys Compds.*, **1997**, **253–254**: 550
- 20 Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.*, **1996**, **6**: 15
- 21 Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B*, **1996**, **54**: 11169
- 22 Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H. *Phys. Rev. B*, **1992**, **46**: 6671
- 23 Blochl, P. E. *Phys. Rev. B*, **1994**, **50**: 17953
- 24 Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B*, **1999**, **59**: 1758
- 25 Pulay, P. *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, **73**: 393
- 26 Wood, D. M.; Zunger, A. *J. Phys. A*, **1985**, **18**: 1343
- 27 Broyden, C. G. *Math. Comp.*, **1965**, **19**: 577
- 28 Johnson, D. D. *Phys. Rev. B*, **1988**, **38**: 12807
- 29 Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B*, **1976**, **13**: 5188
- 30 Blochl, P. E.; Jepsen, O.; Andersen, O. K. *Phys. Rev. B*, **1994**, **49**: 16223
- 31 Hellmann, H. *Einführung in die quantumchemie*. Leipzig: Franz Deuticke, 1937: 183–285
- 32 Feynman, R. P. *Phys. Rev.*, **1939**, **56**: 340
- 33 Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical recipes in Fortran 90: The art of parallel scientific computing*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996: 827–857
- 34 Henkelman, J.; Jonsson, H. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**: 9978
- 35 Henkelman, J.; Uberuaga, B. P.; Jonsson, H. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**: 9901
- 36 Uberuaga, B. P.; Levskovar, M.; Smith, A. P.; Jónsson, H.; Olmstead, M. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, **84**: 2441
- 37 Francis, B. *Phys. Rev.*, **1947**, **71**: 809
- 38 Amonenko, V. M.; Ivanov, V. Y.; Tikhinskij, G. F.; Finkel, V. A. *Phys. Met. Metallogr.*, **1962**, **14**: 47
- 39 Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid state physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976: 15–57
- 40 Rotenberg, E.; Schaefer, J.; Kevan, S. D. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, **84**: 2925
- 41 Wachowicz, E.; Kiejna, A. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2001**, **13**: 10767
- 42 Lia, X. G.; Zhang, P.; Chan, C. K. *Phys. B*, **2007**, **390**: 225
- 43 Song, H. Z.; Zhang, P.; Zhao, X. G. *Acta Phys. Sin.*, **2007**, **56**(1): 465 [宋红州, 张平, 赵宪庚. 物理学报, **2007**, **56**(1): 465]
- 44 Staikov, P.; Rahman, T. S. *Phys. Rev. B*, **1999**, **60**: 15613
- 45 Wachowicz, E.; Kiejana, A. *Sol. Stat. Commu.*, **2000**, **116**: 17
- 46 Davis, H. L.; Hannon, J. B.; Ray, K. B.; Plummer, E. W. *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, **68**: 2632
- 47 Sprunger, P. T.; Pohl, K.; Davis, H. L.; Plummer, E. W. *Surf. Sci.*, **1993**, **297**: L48
- 48 Jaquet, R. *Interpolation and fitting of potential energy surfaces concepts recipes and applications*. Lecture Notes. <http://www.tc.chemie.uni-siegen.de/jaquet/>
- 49 Hortamani, M. Ph. D. Dissertation. Berlin: Freie Universität Berlin, 2006
- 50 Kiejna, A.; Ossowski, T.; Wachowicz, E. *Surf. Sci.*, **2004**, **548**: 22
- 51 Dai, B.; Sholl, D. S.; Johnson, K. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 6910
- 52 Du, A. J.; Smith, S. C.; Yao, X. D.; Lu, G. Q. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 18037
- 53 Nørskov, J. K.; Houmøller, A.; Johansson, P. K.; Lundquist, B. I. *Phys. Rev. Lett.*, **1981**, **46**: 257
- 54 Kratzer, P.; Pehlke, E.; Scheffler, M.; Raschke, M. B.; Höfer, U. *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, **81**: 5596
- 55 Dahl, S.; Logadottir, A.; Egeberg, R. C.; Larsen, J. H.; Chorkendorff, I.; Törnqvist, E.; Nørskov, J. K. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, **83**: 1814