

• 研究论文 •

## H 原子在 W 低指数面上的吸附位和吸附态

张 静<sup>a,b</sup> 于艳杰<sup>c</sup> 王泽新<sup>\*,a</sup> 秦伟娜<sup>d</sup> 刁兆玉<sup>a</sup> 郝 策<sup>c</sup>

(<sup>a</sup> 山东师范大学化学系 济南 250014)

(<sup>b</sup> 太原科技大学化学与生物工程学院 太原 030012)

(<sup>c</sup> 大连理工大学精细化工国家重点实验室 大连 116024)

(<sup>d</sup> 山东师范大学管理学院 济南 250014)

**摘要** 应用原子和表面簇合物相互作用的 5 参数 Morse 势及由 5 参数 Morse 势组装推广的 LEPS 方法对 H-W 低指数表面吸附体系进行了研究, 并获得了全部临界点特性. 计算结果表明, 低覆盖度下, H 原子优先吸附在 W(100)面的内层吸附位二层桥位 B', 获得 156 meV 的垂直振动频率, 随着覆盖度的增加, H 原子稳定吸附在表层的五重洞位(二层顶位)、桥位及顶位. 内层吸附位的优先吸附, 对与其邻近的表面吸附位的临界点性质有一定影响. 在 W(110)面上只存在三重洞位的稳定吸附态, 垂直振动频率为 151 meV. 在 W(111)面上存在三种稳定吸附态, 子表面吸附位 H<sub>1</sub>, 桥位 B'和顶位 T, 分别获得 104, 200, 259 meV 的垂直振动频率. 在低覆盖度下, H 原子优先吸附在子表面吸附位 H<sub>1</sub>.

**关键词** H-W 表面吸附体系; 内层吸附; 5-MP; LEPS 势

## Adsorption Sites and States for H Atom on W Low-index Surfaces

ZHANG, Jing<sup>a,b</sup> YU, Yan-Jie<sup>c</sup> WANG, Ze-Xin<sup>\*,a</sup> QIN, Wei-Na<sup>d</sup>  
DIAO, Zhao-Yu<sup>a</sup> HAO, Ce<sup>c</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, Shandong Normal University, Jinan 250014)

(<sup>b</sup> School of Chemical and Biological Engineering, Taiyuan Science and Technology University, Taiyuan 030012)

(<sup>c</sup> State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

(<sup>d</sup> School of Management, Shandong Normal University, Jinan 250014)

**Abstract** The adsorption of H atom on W low index surfaces was investigated with the 5-parameter Morse potential (5-MP) and the extended LEPS (constructed by 5-MP). All critical characteristics of this system were obtained. The calculated results show that H atom preoccupies the twofold bridge site of the subsurface on the intact W(100) surface at low coverage, and obtains the perpendicular vibration frequency of 156 meV. The H-atom adsorption on bridge site, top site and fivefold hollow site (the top site on the second W layer) were observed at high coverage. The preoccupation of the subsurface adsorption site affects the critical characteristics of the adsorption sites adjacent to the subsurface adsorption site. On (110) surface H atom occupies the three-fold hollow site and produces the vibration frequency of 151 meV. On (111) surface there exist three stable adsorption states, the subsurface adsorption site H<sub>1</sub>, the bridge sites and top sites, with the eigenvibration of 104, 200 and 259 meV, respectively. H atom preoccupies the H<sub>1</sub> site at low coverage.

**Keywords** H-W surface adsorption system; subsurface adsorption; 5-MP; LEPS

\* E-mail: wangzixin@sdu.edu.cn

Received April 25, 2006; revised September 18, 2006; accepted December 18, 2006.

山东省自然科学基金(No. Y2002B09)资助项目.

H 原子在过渡金属表面的吸附是表面科学研究中的一大热点. 其原因不仅在于它在催化反应中的重要性, 也因为 H 原子是最简单的一种被吸附物. 人们已经采用各种实验及理论方法对 H-W 体系进行了很长时间的, 但在吸附态临界点性质如吸附位等的确定上仍然存在争议.

关于 H-W(100)表面吸附体系, Froitzhein 等<sup>[1]</sup>的电子能量损失谱(EELS)实验结果推测, 在低覆盖度下, H 原子吸附在顶位, 垂直振动频率为 130 meV; 随着覆盖度的增加, H 原子会吸附在桥位, 相应的垂直振动频率为 150 meV. Adnot 等<sup>[2]</sup>的 EELS 结果支持了这一结论. 但 Tamm 等<sup>[3]</sup>的计算结果显示 H 原子吸附在顶位的结合能为 2.94 eV, 大于在桥位的结合能 2.81 eV. Branes 等<sup>[4]</sup>也用 EELS 方法研究了 H 原子在 W(100)面上的振动模式, 结果认为 H 原子在 W(100)面上的吸附引起了 W 表面的重构, 形成( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )的结构, 但 H 原子始终吸附在 W(100)面的桥位, 与覆盖度的高低没有关系. 文中振动频率与覆盖度关系图显示: 在低覆盖度下, 对称谱图中有峰值分别为 155, 125, 250 meV 的 3 个峰, 其中最强峰为 155 meV 的峰, 250 meV 的峰最弱, 在反对称谱图中出现了 4 个峰, 峰值分别为 155, 120, 55, 250 meV. 随着覆盖度增加, 到 0.3 L 时对称谱图中只出现了一个峰, 峰值为 130 meV, 反对称谱图中仍有 4 个峰, 分别为 250, 160, 130, 80 meV. Branes 等<sup>[4]</sup>将这些峰解释为氢原子吸附在桥位所产生的振动, 低覆盖度下相应的垂直振动频率为 155 meV, 两平行振动频率为 55 和 125 meV. 随着覆盖度的增加, 垂直振动频率减少为 130 meV, 平行振动频率增加为 80 和 160 meV. Didham 等<sup>[5]</sup>得到的 EELS 图谱与 Branes 等<sup>[4]</sup>的结果非常一致, 并且也推测 H 原子吸附在 W(100)面的桥位, 在低覆盖度下形成一( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )结构, 相应的垂直振动频率是 155 meV, 随着覆盖度增加, 相应的垂直振动频率是 130 meV. 饱和 ( $1 \times 1$ )H 结构的 EELS<sup>[6]</sup>研究也认为 H 原子吸附在桥位, 相应的垂直振动频率为 130 meV, 两平行振动频率为 80, 160 meV. 在 Woods 等<sup>[7]</sup>的 EELS 谱图中不仅出现了 130, 80, 160 meV, 还出现了一个新的频率 118 meV, Woods 等推测其原因是两个氢原子同时吸附在钨上, 可以形成 6 个吸附振动模式, 118 meV 是其中的一个, 并将其指派为垂直振动频率. Jaeger 等<sup>[8]</sup>结合 LEED 和 ESD 方法对  $c(2 \times 2)$ 结构的 H-W(100)体系进行了研究, 认为氢原子吸附在重构表面的桥位, 且吸附高度为 0.137 nm, 吸附键长为 0.195 nm. King 等<sup>[9]</sup>的 LEED 也预测了同样的稳定吸附位. Nordlander<sup>[10]</sup>通过有效介质理论计算研究了 H 原子在未重构的 W(100)面上的吸附. 认为 H 原子吸附在 W(100)表面的中心位置是最稳定的. 但由

于 H 原子在中心位置和桥位吸附的能量仅仅相差 80 meV, 因此对于不稳定的钨(100)重构面上桥位稳定吸附是可能的. 在中心位置发现了一个较低的振动频率在 90 meV, 在桥位获得的振动频率为 127 meV. 文中又通过理论计算得出了 H-W 吸附键长为 0.179 nm.

对 H-W(110)表面吸附体系的研究已经有很长的时间了, 人们采用各种各样的方法比如表面反射光谱法(surface reflectance spectroscopy, SRS)<sup>[11]</sup>, (angle resolved photoemission)<sup>[12]</sup>, 低能电子衍射(LEED)<sup>[13-15]</sup>, 电子能量损失谱(EELS)<sup>[16,17]</sup>, 经典轨道理论(CTS)<sup>[18,19]</sup>, 密度泛函理论(DFT)<sup>[15]</sup>, 从头算理论<sup>[20]</sup>以及有效介质理论<sup>[10]</sup>等. SRS<sup>[11]</sup>结果认为最稳定的吸附位是桥位. Blanchet 等<sup>[12]</sup>的实验结果也认为 H 原子稳定吸附在桥位. 但 Backx 等<sup>[21]</sup>报道了氢吸附在钨(110)和(111)面的顶位, 且垂直振动频率分别为 1291 和 1267  $\text{cm}^{-1}$ , 另外还在 110 面上发现了 767  $\text{cm}^{-1}$ 的峰, 他们将其指派为氢吸附在桥位的垂直振动频率. 但更多的实验及理论结果认为 H 原子在 W(110)面上最稳定的吸附位是三重位. Nordlander 等<sup>[10]</sup>的有效介质理论就得到了 H 原子吸附在三重位的结论, 同时指出从三重位到长桥位的势垒很低, H 原子很容易通过长桥位在两个相邻的三重位间扩散. Herlt 等<sup>[13]</sup>的 LEED 结果推测 H 原子吸附在 W(110)表面的三重位, 并且吸附高度为 0.125 nm, 吸附键长为 0.209 nm. Chung 等<sup>[4]</sup>报道了 H/W(110)表面的新的 LEED 数据, 显示出在 0.5 ML 的覆盖度下, 氢的吸附诱使 W(110)表面发生了重构, 即顶层的钨原子相对于大多数来说有一个横向的移动(沿着 $[\bar{1}10]$ 方向), 且氢原子吸附在三重位. 但 Arnold 等<sup>[15]</sup>结合 LEED 和 DFT 方法也研究了这一体系, 认为氢原子吸附在钨(110)面上不发生重构. LEED 结果<sup>[15]</sup>认为 H 原子的稳定吸附位在三重位及其附近, 吸附高度为(0.120 $\pm$ 0.005) nm. DFT 结果<sup>[15]</sup>推测的吸附位为从三重位向顶位稍微移动 0.01 nm. 同时计算得吸附高度为 0.112 nm. Balden 等<sup>[6]</sup>用 EELS 方法研究了三个覆盖度下 H 原子在 W(110)面上的振动模式, 结果显示在覆盖度低于 0.75 ML 时, 可以形成(2 $\times$ 1)和(2 $\times$ 2)结构, 谱图显示 H 原子吸附在低对称位, 如长桥位与短桥位之间的三重位. 当覆盖度大于 0.75 ML 时, 形成(1 $\times$ 1)结构, Balden 等<sup>[6]</sup>认为 H 原子处于一个高度混乱的二维流体状态. 当覆盖度为 0.5 ML 时, EEL 谱图中有三个损失峰, 分别为 546, 768, 1252  $\text{cm}^{-1}$ , 但到目前还没有明确的实验或理论依据来辨别哪个峰对应着垂直表面的振动. Balden 等<sup>[6]</sup>比较同意将最大的振动频率即 1252  $\text{cm}^{-1}$  解释为垂直表面振动. 1996 年 Balden 等<sup>[17]</sup>再一次用 EELS 方法研究了这一体系, 认为 H 原子在 W(110)面上没有引起表面重构, 在覆盖度小于 0.75 ML 时, H 原子稳定吸附在三重

位, 对应的垂直振动频率为  $1252 \text{ cm}^{-1}$ . Altshuler 等<sup>[18,19]</sup>先后两次用经典轨道理论(CTC)研究了 H-W(110)体系. 他们提出了两种势能模型, 一种是低势垒模型, 另一种是高势垒模型. 通过与实验结果相比较, Altshuler 等<sup>[18,19]</sup>认为高势垒模型是合理的模型. 即 H 原子吸附在三重位, 短桥位的势垒为  $0.25 \text{ eV}$ , 长桥位的势垒为  $0.05 \text{ eV}$ . 垂直振动频率为  $1241 \text{ cm}^{-1}$ , 两平行振动频率为  $872, 651 \text{ cm}^{-1}$ . Kohler 等<sup>[20]</sup>利用从头算的方法计算得出 H 原子的稳定吸附位为三重位, 且计算出吸附高度为  $0.112 \text{ nm}$ (五层),  $0.111 \text{ nm}$ (七层),  $0.109 \text{ nm}$ (九层).

对 H-W(111)表面吸附体系的实验和理论研究比较匮乏. 在七十年代 Tamm 等<sup>[22,23]</sup>先后两次实验研究了氢分子在 W 三个低指数面上的吸附及脱附. 从氢分子在 W(111)面上的脱附谱图来看, 存在四个不同的原子脱附峰, 即存在四种不同的稳定吸附位, 但文中没有明确指出是哪四种吸附位. Madey 等<sup>[24]</sup>的实验结果也得到了与 Tamm 等<sup>[22,23]</sup>相同的结论, 认为氢分子在 W(111)面上的吸附是化学吸附, 脱附谱图显示存在 4 种不同的原子吸附态.

虽然人们对 H-W 表面吸附体系进行了大量的实验研究, 但是由于实验条件的不同, 只能得到表面吸附微观动力学的片段信息. 尤其对于 H-W(100)表面吸附体系, 无论是实验还是理论对表面吸附态, 吸附位, 表面振动等动力学信息的分析, 十分混乱. 因此, 可信的系统理论处理势在必行. 本文给出了吸附原子和金属表面相互作用的 5 参数 Morse 势方法(简称 5-MP). 该方法通过拟合实验探针获得的吸附原子和表面相互作用的片段信息, 优化一组参数, 就可以获得吸附原子在表面上的全部临界点特性, 这样人们就可以获得 H 在 W 表面吸附的全面的了解. 5-MP 势的特点是具有和簇合物表面结构无关的特性. 也就是说, 解析的 5-MP 不仅适用于低指数表面吸附体系, 而且适用于由低指数面构成的台阶面(或高指数面)吸附体系. 该方法已经成功地处理了 H-Ni<sup>[25]</sup>, Cl-Ag<sup>[26]</sup>, H-Ru<sup>[27]</sup>, H-Cu<sup>[28]</sup>, H-Fe<sup>[29]</sup>等表面吸附体系, 获得了非常好的结果. 本文将构造 H-W 表面吸附体系的 5-MP, 系统地研究 H-W 低指数面吸附体系的微观动力学性质.

## 1 计算方法和表面簇合物模型

### 1.1 吸附原子和表面相互作用体系的 5-MP 势

文献[25~29]对 5-MP 势作了详尽的描述, 本文简述如下. 假设表面簇合物冻结, 坐标为  $\mathbf{R}$  的吸附原子与表面簇合物相互作用的 5 参数 Morse 势(5-MP 势)可表示为

$$U(\mathbf{R}) = D \sum_{i=1}^{\text{Cluster}} \left( \frac{h_i + Q_1}{R_i + Q_2} \right) \{ \exp[-2\beta(R_i - R_0)] - 2 \exp[-\beta(R_i - R_0)] \} \quad (1)$$

上式求和遍及整个表面簇合物(Cluster)的原子. 其中,  $D$  是结合能参数,  $\beta$  和  $R_0$  为振动和平衡距离参数,  $Q_1$  和  $Q_2$  为能量均分参数,  $R_i$  为吸附原子和表面簇合物中第  $i$  原子之间的距离,  $h_i$  为吸附原子在第  $i$  个表面簇合物原子所在平面上的法线距离. 5-MP 势  $U(\mathbf{R})$  只有 5 个可调参数, 为  $D, \beta, R_0, Q_1$  和  $Q_2$ .

### 1.2 用 5-MP 势组装推广的 LEPS 势

5-MP 势(1)正可以看作是原子和表面簇合物之间相互作用的成键对势. 由此可得反键对势:

$$U^+(\mathbf{R}) = D^+ \sum_{i=1}^{\text{Cluster}} \left( \frac{h_i + Q_1}{R_i + Q_2} \right) \{ \exp[-2\beta(R_i - R_0)] + 2 \exp[-\beta(R_i - R_0)] \} \quad (2)$$

其中, 结合能  $D^+ = 0.5D \frac{(1-\Delta)}{(1+\Delta)}$ ,  $\Delta$  为 Sato 参数. 通过  $U(\mathbf{R})$  (1) 和  $U^+(\mathbf{R})$  (2) 进而获得库仑积分  $J = (U + U^+)/2$  和交换积分  $K = (U - U^+)/2$ , 从而获得推广的 LEPS 势为

$$E = J_{\text{AB}} + J_{\text{AM}} + J_{\text{BM}} + [K_{\text{AB}}^2 + (K_{\text{AM}} + K_{\text{BM}})^2 - K_{\text{AB}}(K_{\text{AM}} + K_{\text{BM}})]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

其中,  $J_{\text{AB}}$  和  $K_{\text{AB}}$  为双原子分子的库仑积分和交换积分,  $J_{\text{im}}$  和  $K_{\text{im}}$  是原子与表面簇合物的库仑积分和交换积分 ( $i = \text{A}, \text{B}$ ). 对于 2H-W(100)表面相互作用体系中 ( $\text{H} = \text{A}, \text{B}$ ), 势函数  $E$  中有两个需要调节的 Sato 参数,  $\Delta_{\text{H-W}}$  和  $\Delta_{\text{H-H}}$ . 本文用三个主要的解理面(100), (111), (110)拟合一组 Sato 参数, 显然, 这样构造的推广的 LEPS 势, 具有与表面簇合物结构无关的特性.

### 1.3 表面簇合物模型

金属钨为 BCC 晶格, 晶格常数  $a_0 = 0.31583 \text{ nm}$ . 图 1 给出了三个低指数面(100), (111)和(110)表面簇合物模型示意图, 同时标注了原子在表面晶胞上的各个不等价吸附位. 在(100)面上, T 代表顶位, B 代表桥位, H 代表洞位, 还有一个内层吸附位, 位于第二层的桥位用 B' 代表, 为了更清楚地显示这个吸附位, 我们删去了二层桥位之上的两个一层 W 原子(见图 1, 2). 在(110)面上, 分别用 H<sub>3</sub>, LB, SB, T 来表示三重位、长桥位、短桥位及顶位吸附位.

(111)面上 T 仍是表示顶位, H<sub>2</sub> 表示二层三重洞位, H<sub>3</sub> 表示三层三重洞位, H<sub>3'</sub> 表示赝式三重位, B' 表示近桥位, 用 H<sub>1</sub> 来表示子表面吸附位, 为了更清楚地显示这个吸附位, 我们删去了表层的一个 W 原子(见图 1~3).

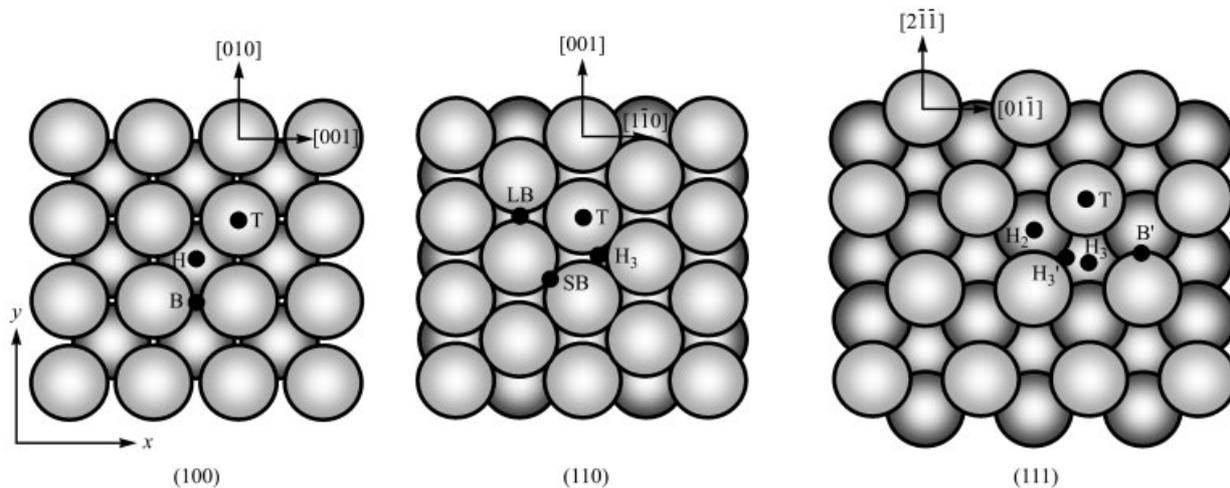


图 1 W(100), (110), (111)低指数面及吸附位示意图

Figure 1 Cluster models and adsorption sites of W(100), (110) and (111) surface

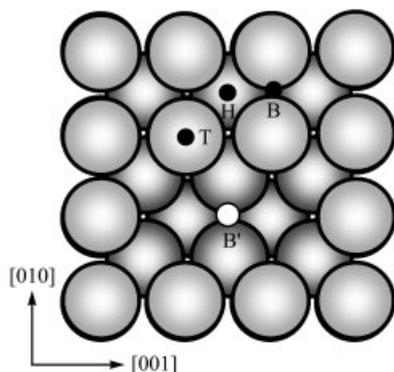


图 2 删去第一层两 W 原子的 W(100)面及吸附位示意图

Figure 2 Cluster model and adsorption sites of W(100) surface without double W atoms on the first layer

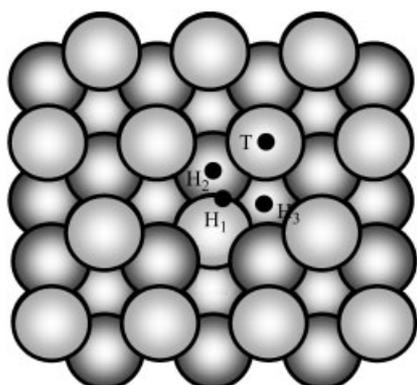


图 3 删去第一层一个 W 原子的 W(111)面及吸附位示意图

Figure 3 Cluster model and adsorption sites of W(111) surface without one W atom on the first layer

上述给出的 5-MP 势  $U(\mathbf{R})$  具有 3 个自由度, 是个四维势能超曲面. 对于势能超曲面上的变量, 一阶导数为零的点, 通常称为势函数的临界点. 在临界点处的 2 阶导数, 构成了力常数 Hessian 矩阵. 通常用 Hessian 矩阵

负本征值的个数  $\lambda$  来定义临界点的性质. 很明显,  $\lambda=0$  的临界点对应着原子的吸附态;  $\lambda=1$  的临界点为势能超曲面上的一级鞍点, 对应着原子表面扩散的过渡态, 这是人们研究最多的两个态. 而  $\lambda=2$  的临界点为势能超曲面上的局部极大点, 通常为吸附原子表面扩散的峰点. 本文就是用  $\lambda$  来确定临界点的性质. 计算通常取簇合物表面层原子顶位为坐标的零点,  $x$  轴和  $y$  轴分别对应着图 1 所示的晶轴方向,  $z$  轴指向真空. 一般取表面相邻两行(两列)原子的间距作为  $x$  和  $y$  轴的单位长度, 这样定义的坐标系简称为格子坐标. 两个 H 原子在表面上运动具有 6 个自由度. 本文取两原子的质心为格子坐标, 对于推广的 LEPS 势  $E$ , 用于两原子在簇合物表面的定位. 因此体系势函数  $E$  有 6 个变量, 构成了 7 维能量超曲面. 超曲面上的一阶导数为零的点称为临界点. 临界点的二阶导数形成了 6 维 Hessian 矩阵. 同样本文用 Hessian 矩阵负本征值的个数  $\lambda$  来表征态的临界性质. 对于  $\lambda=0$  的临界点对应着体系的稳定态, 在此研究的目的是 H 原子表面吸附态之间的相互作用, 所以只对  $\lambda=0$  的临界点进行研究, 该临界点表示两个 H 原子都是吸附态. 如果两个吸附位距离较远, 吸附态之间的相互作用就很弱, 则两吸附态的性质变化就小, 我们主要研究的是临界点性质变化比较大的邻近吸附位之间相互作用的情况. 特别是内层吸附态对邻近的表面吸附态之间相互作用的情况最具有考察价值.

显然, 5-MP 势以及由 5-MP 势组装推广的 LEPS 势和金属表面簇合物的结构密切相关, 关键是如何调节 5 个参数和两个 Sato 参数. 通常用实验探测到的 H 原子在 W 低指数面上的实验数据拟合并优选 5 参数, 使之重现吸附原子在 3 个低指数面上的吸附性质. 本体系优选的 5 参数结果列于表 1 中. 5 参数确定的 H-W 表面吸附体系

5-MP 势就具有了和表面簇合物结构无关的性质<sup>[25-29]</sup>. 两个 Sato 参数, 优化结果为  $\Delta_{H-W} = -0.93$ ,  $\Delta_{H-H} = 0.08$ .

表 1 H-W 表面体系 5-参数

Table 1 Five parameters for H-W system

| 体系  | $D/\text{eV}$ | $\beta/\text{nm}^{-1}$ | $R_0/\text{nm}$ | $Q_1/\text{nm}$ | $Q_2/\text{nm}$ |
|-----|---------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| H-W | 1.94          | 2.05                   | 1.75            | 0.09            | 0.26            |

## 2 计算结果和讨论

本文用 H-W 表面吸附体系 5-MP 势对 H-W 低指数面体系进行了系统研究, 得到了全部临界点特性. 计算结果列于表 2 中. 其中,  $N$  为 H 原子在临界点处与 W 原子的最近邻配位数,  $E_b$  为结合能,  $f$  为 H 原子的表面正则振

动频率( $f_{\parallel}$ 和  $f_{\perp}$ 分别为平行振动和垂直振动模式),  $R_{H-W}$  是 H 原子与邻近配位 W 原子的键长,  $Z_{H-W}$  为氢原子距表面高度. 表 3 给出了本文结果与实验及其它理论结果的比较.

### 2.1 H-W(100)体系

W(100)表面晶胞具有  $C_{4v}$  局部点群对称性, 对 H-W(100)体系势能超曲面扫描发现共存在四类不等价临界点, 分别与四类不等价吸附位对应. 从表 2 计算结果看, 五重洞位 H、桥位 B、顶位 T 以及二层桥位 B' 都是  $\lambda=0$  的表面吸附态. 五重洞位 H、桥位 B、顶位 T 这三类吸附位都在(100)表面上, 而二层桥位 B'(如图 1, 2 所示)是位于内表面的吸附位. 从结合能比较来看, 二层桥位 B' 的结合能 4.32 eV 最大, 因此在低覆盖度下, H 原

表 2 氢-钨体系临界点性质

Table 2 Critical characteristics of H-W surface systems

| H-W        | H-W              | $N$ | $\lambda$ | $E_b/\text{eV}$ | $f/\text{meV}$ |             | $R_{H-W}/(0.1 \text{ nm})$     | $Z_{H-W}/(0.1 \text{ nm})$ |
|------------|------------------|-----|-----------|-----------------|----------------|-------------|--------------------------------|----------------------------|
|            |                  |     |           |                 | $\perp$        | $\parallel$ |                                |                            |
| H-W (100)  | B'               | 2   | 0         | 4.32            | 156            | 131, 251    | $1.70 \times 2, 1.84 \times 2$ | -0.95                      |
|            | H                | 5   | 0         | 2.67            | 171            | 20, 20      | $1.89, 2.25 \times 4$          | 0.32                       |
|            | B                | 2   | 0         | 2.52            | 122            | 158, 34     | $1.83 \times 2$                | 0.93                       |
|            | T                | 1   | 0         | 2.08            | 259            | 15, 15      | 1.73                           | 1.73                       |
| 2H-W (100) | H(B')            | 5   | 0         | 2.62            | 153            | 51, 45      | $1.93, 2.05 \times 2,$         | 0.32                       |
|            | B(B')            | 2   | 0         | 2.42            | 130            | 137, 39     | $2.49 \times 2, 1.86 \times 2$ | 0.98                       |
| (110)      | H <sub>3</sub>   | 3   | 0         | 2.98            | 151            | 93, 68      | $1.88, 1.98 \times 2$          | 1.01                       |
|            | LB               | 2   | 1         | 2.91            | 143            | 132         | $1.88 \times 2$                | 1.02                       |
|            | SB               | 2   | 1         | 2.87            | 167            | 179         | $1.81 \times 2$                | 1.20                       |
|            | T                | 1   | 2         | 2.30            | 266            |             | 1.73                           | 1.73                       |
| (111)      | H <sub>1</sub>   | 4   | 0         | 4.61            | 104            | 205, 288    | $1.70, 1.74, 1.78, 1.84$       | -1.42                      |
|            | B'               | 2   | 0         | 2.66            | 200            | 48, 122     | $1.81, 1.84$                   | 0.67                       |
|            | T                | 1   | 0         | 2.00            | 257            | 30, 31      | 1.74                           | 1.74                       |
|            | H <sub>3</sub> ' | 3   | 1         | 3.04            | 343            | 77          | $1.61, 1.67, 2.67$             | -0.53                      |
|            | H <sub>2</sub>   | 4   | 2         | 2.47            | 255            |             | $1.75, 2.71 \times 3$          | 0.84                       |
|            | H <sub>3</sub>   | 3   | 2         | 2.57            | 286            |             | $2.58 \times 3$                | -0.11                      |

表 3 本文结果与文献值比较

Table 3 Comparison of this work and literatures

| H-W                  | 体系                   | 实验结果  | 理论结果                                   | 本文   |
|----------------------|----------------------|---|--|--|
| $R/(0.1 \text{ nm})$ | (100) B              | $1.95^{[8]}$  | $1.79^{[10]}$                          | 1.83   |
|                      | (110) H <sub>3</sub> | $2.09^{[13]}$   |  | $1.88, 1.98 \times 2$                            |
| $Z/(0.1 \text{ nm})$ | (100) B              | $1.37^{[8]}$  |  | 0.93   |
|                      | (110) H <sub>3</sub> | $1.25^{[13]}, 1.20 \pm 0.05^{[15]}$   | $1.12^{[15]}, 1.12, 1.11, 1.09^{[20]}$ | 1.01   |
| $f/\text{meV}$       | (100)                | $\perp 155, 125, 250^{[4,5]}, 130^{[6]}, 118^{[7]}$<br>$\parallel 55, 125^{[4,5]}, 80, 160^{[6]}$ | $97, 127^{[10]}$                       | $156, 151, 122, 130, 259$<br>$131, 251, 158, 53$ |
|                      | (110) H <sub>3</sub> | $\perp 155^{[16,17]}, 160^{[21]}$<br>$\parallel 68, 95^{[16,17]}, 95^{[21]}$                      | $154^{[18,19]}$<br>$108, 81^{[18,19]}$ | 151<br>93, 68                                    |

子会优先吸附在二层桥位 B'。H 原子吸附在 B' 位获得了 156 meV 的 H-W 垂直振动频率, 平行振动频率为 131, 251 meV。随着覆盖度的增加, H 原子会吸附在五重洞位 H(从配位键长来看, 该位可以看作是具有单配位的 2 层顶位), 桥位 B 以及顶位 T 上, 分别获得 171, 122, 259 meV 的垂直振动频率。由于内层吸附态 B' 的出现, 它将会对表层吸附态的性质有所影响。本文用 5-MP 势构造推广的 LEPS 势研究了 2H-W(100) 表面体系。目的是研究 H 原子表面吸附态之间的相互作用, 所以只对  $\lambda=0$  的临界点进行研究。本文搜索了所有  $\lambda=0$  的临界点, 并将临界点性质变化明显的吸附态汇总于表 2 中。其中, H(B') 表示在二层桥位 B' 态影响下最临近的五重洞位 H 吸附态, B(B') 表示在二层桥位 B' 态影响下最临近的桥位 B 吸附态。结果表明, 只有与二层桥位 B' 最邻近的五重洞位 H 和桥位 B 临界性质变化较大。临界性质变化的趋势为结合能  $E_b$  下降, 吸附高度 Z 上升, 尤其是本征振动变化明显。五重洞位 H 的垂直振动频率由原来的 171 meV 降低到 153 meV; 平行振动频率由原来的 20, 20 meV 增加到 51, 45 meV。桥位 B 的垂直振动频率由原来的 122 meV 变为 130 meV, 平行振动频率由原来的 158, 34 meV 变为 137, 39 meV。

从表 2 结果显示的配位键长来看, 二层桥位 B' 是一个畸变的四面体结构(如图 1, 2 所示)。该吸附态具有  $C_{2v}$  局部点群对称性, 振动模式分析表明: 理论获得的 H 原子垂直表面的振动 156 meV 为全对称的  $A_1$  不可约表示, 131 meV 为沿[001]晶轴方向平行表面的振动模式  $B_1$  不可约表示, 251 meV 为沿[010]晶轴方向平行表面的振动模式  $B_2$  不可约表示。五重洞位 H 可以看作二层顶位, 它与顶位 T 一样都具有  $C_{4v}$  局部点群对称性。因此计算所得 171(H), 259 meV(T) 是垂直表面振动模式属于全对称的  $A_1$  不可约表示, 19(H), 15(T) meV 平行表面的振动模式为简并的 2 维 E 不可约表示。五重洞位 H 因受到二层桥位吸附的影响, 垂直振动由 171 meV 降到 153 meV, 属于全对称的  $A_1$  不可约表示, 简并的 E 不可约表示因歧变而退化, 劈裂成 51, 45 meV 两个一维不可约表示  $\Gamma$ 。其中 51 meV 为沿[001]晶轴方向平行表面的振动模式, 45 meV 为沿[010]晶轴方向平行表面的振动模式。桥位吸附态具有  $C_{2v}$  局部点群对称性, 振动模式分析表明: 正则振动 122 meV 对应着全对称的  $A_1$  不可约表示, 正则振动 158, 34 meV 对应着  $B_1, B_2$  不可约表示, 二者皆为平行表面振动。前者沿[001]晶轴方向, 后者沿[010]晶轴方向。

EELS<sup>[4,5]</sup> 损失谱图显示, 在低覆盖度下对称谱图中有 3 个峰, 155, 125, 250 meV, 它们应该对应三个全对称的垂直振动模式。与本文结果相对照, 其中实验给出的

最强损失谱峰 155 meV 与二层桥位 B' 及受 B' 影响下的五重洞位 H(B') 的全对称垂直振动模式 156, 151 meV 非常接近, 因此本文将 155 meV 的峰归结为 B' 及 H(B') 位的垂直振动峰。Didham<sup>[5]</sup> 也认为 155 meV 的峰是一个宽峰, 可能包含有两种不同但互相交叠的吸附态。损失谱峰 125 meV 与本文结果中 B 位及受 B' 位影响的 B(B') 位的垂直振动频率 122, 130 meV 都非常接近, 因此本文将 125 meV 的峰归结为 B 位及 B(B') 的 H-W 垂直振动。Branes<sup>[4]</sup> 和 Didham 等<sup>[5]</sup> 都将 125 meV 的峰归结为 H 原子在 B 位吸附的平行振动, 但由于这个峰出现在对称谱图中, 峰的强度也不弱, 因此我们认为 125 meV 这个峰应为一垂直振动峰。Branes 等<sup>[4]</sup> 将 250 meV 的峰归结为折光或三种基本模式共同作用的结果。这个峰在对称谱图中强度较弱, Branes 等<sup>[4]</sup> 未将它标示出来。但我们认为这个峰应为垂直振动峰。它与本文结果中 T 位的垂直振动频率 259 meV 非常接近, 因此本文将 259 meV 的峰归结为 T 位的 H-W 垂直振动。

在 EELS<sup>[4,5]</sup> 反对称谱图中出现了 4 个峰, 峰值为 155, 125, 250, 55 meV, 我们将最低频 55 meV 归结为 H(B') 位的平行振动。随着覆盖度增加, 对称谱图中只出现了一个峰, 峰值为 130 meV, 反对称谱图中仍有 4 个峰, 分别为 250, 160, 130, 80 meV。Branes 等<sup>[4]</sup> 将这些峰解释为氢原子吸附在桥位, 随着覆盖度的增加, 垂直振动频率由 155 减少为 130 meV, 平行振动频率由 55, 120 meV 增加为 80 和 160 meV。我们仔细观察了 EELS<sup>[4]</sup> 谱图, 从峰的走向看, 我们认为三个峰的变化趋势分别为由 55 meV 增加到 80 meV, 对应 H(B') 位的平行振动; 由 125 meV 增加到 130 meV, 对应于 B 位及 B(B') 位的 H-W 垂直振动; 由 150 meV 增加到 160 meV, 对应于二层桥位 B' 及五重洞位 H(B') 的全对称垂直振动。

本文还预言了各个吸附态的平行振动模式, 其中 B' 及 B(B') 位的沿[001]方向的平行振动频率 131, 137 meV 与 B' 及 B(B') 位的垂直振动频率比较接近, 因此本文认为在反对称图谱中峰值为 125 meV、随覆盖度增加移动到 130 meV 的峰可能包含了这 4 个振动模式。B' 的沿[010]方向的平行振动频率 251 meV 与 T 位的垂直振动频率 259 meV 接近, 因此本文推测在反对称图谱中峰值为 250 meV 的峰可能包含了这两个振动模式。剩余的几个低频振动如 20, 15, 45 meV 在谱图中都未出现。我们分析认为可能是由于这些峰值都太小所以被忽略了, 或者被当作声子振动处理了。本文还得到了各个吸附态的其它临界点性质, 与实验及理论所得结果基本一致(见表 3)。

## 2.2 H-W(110) 体系

H-W(110) 表面吸附体系是研究较多的一个体系。

本文通过理论计算获得了 H 原子在该表面吸附的全部临界点性质. 该吸附体系的计算结果表明, 赓式三重位  $H_3$  为  $\lambda=0$  的表面吸附态, LB 和 SB 位都是  $\lambda=1$  的表面扩散过渡态, T 为  $\lambda=2$  的表面扩散极大点. Blenchet 等<sup>[11,12]</sup>认为 H 原子稳定吸附在桥位. Backx 等<sup>[21]</sup>报道了氢吸附在钨 110 和 111 面的顶位. 我们的计算结果支持了 Balden 等<sup>[10,13-20]</sup>的观点, 认为只有赓式三重位才是 H 原子的稳定吸附位. 赓式三重位具有 2.98 eV 的吸附能, 与短桥位(SB)及长桥位(LB)结合能 2.87, 2.91 eV 相差不大, 可见 H 原子非常容易通过 LB 位和 SB 位在两相邻  $H_3$  之间扩散. Nordlander<sup>[10]</sup>和 Altshuler<sup>[18,19]</sup>也得到了相同的结论. H 原子在表面上存在  $H_3$ -LB- $H_3$ ,  $H_3$ -SB- $H_3$  式两种扩散通道. 为了直观地理解该吸附体系的势能面结构, 本文在距离表面  $Z=0.09$  nm 的高度扫描了 H 原子在表面晶胞上的吸附扩散势能面, 如图 2 所示. 该图生动直观地展现了 H-W(110)吸附体系势能超曲面的结构. 下面我们详细解析 H 原子的表面吸附态.

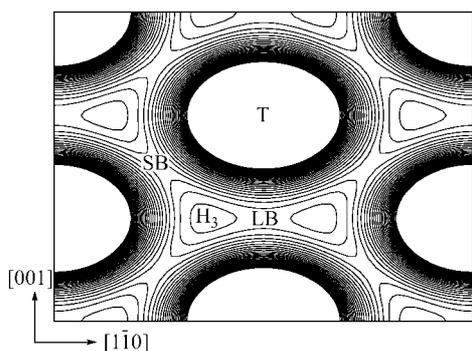


图 4 H 原子在 W (110)上的吸附扩散势能面

Figure 4 The PES contour of adsorption and diffusion of H atom on W(110) surface

赓式三重位具有  $C_3$  局部点群对称性, 计算获得的 151 meV ( $1224\text{ cm}^{-1}$ )为垂直表面的振动模式, 正则振动 93 meV ( $750\text{ cm}^{-1}$ )为沿  $[1\bar{1}0]$  晶轴方向平行表面的振动模式, 68 meV ( $551\text{ cm}^{-1}$ )为沿  $[001]$  沟槽方向平行表面的振动模式. Balden 等<sup>[16,17]</sup>在其 EELS 实验中出现的三个峰分别为 546, 768,  $1252\text{ cm}^{-1}$ . 与本文结果相对照, 我们将最高频率的谱峰  $1252\text{ cm}^{-1}$ 指派为 H 原子占据三重位( $H_3$ )产生的垂直表面的振动频率, 将另外两个峰 546,  $768\text{ cm}^{-1}$ 指派为 H 原子占据三重位的平行振动频率. 这种指派与 Balden<sup>[16,17]</sup>及 Altshuler<sup>[18,19]</sup>的 CTC 理论结果相一致. 与此同时, 本文还得到了各吸附态的所有临界点性质, 并与实验及理论结果取得了一致(见表 3).

### 2.3 H-W(111)体系

比较而言, W(111)的单元晶胞较大, 利用实验手段对该表面进行精确的结构分析较为困难. 因而对 H-W(111)

表面吸附体系的研究并不多, 对于 H 原子在该表面的吸附位, 吸附高度、吸附键长以及振动频率等特性还不是很清楚. 通过我们的模型, 可预测实验尚未探测的信息. 从表 2 来看, 子表面吸附位  $H_1$ , 近桥位 B'和顶位 T 都为  $\lambda=0$  的表面吸附态, 赓式三重位  $H_3'$ 为  $\lambda=1$  的表面扩散过渡态,  $H_2, H_3$  皆为氢原子表面扩散的峰点.

本文计算结果表明, 只有  $H_1$  位, 近桥位 B'和顶位 T 这三种吸附位是  $\lambda=0$  的稳定吸附态. 比较结合能来看, 子表面吸附位  $H_1$  具有最大结合能, 因此在低覆盖度下氢原子会优先吸附在 W(111)面的子表面吸附位  $H_1$  位, 相应的垂直振动频率为 104 meV, 平行振动频率为 205, 288 meV. 随着覆盖度增加, H 原子也会稳定吸附在近桥位 B'及顶位 T, 相应的垂直振动频率分别为 200, 257 meV. 文中还得到了相关的临界点性质, 如吸附键长、吸附高度、结合能等(见表 2). 由于赓式三重位  $H_3'$ 为  $\lambda=1$  的表面扩散过渡态, 因而当覆盖度增大到一定值时,  $H_3'$ 也可能被稳定占据. 实验<sup>[22-24]</sup>上只预测了在 W(111)面上存在 4 种稳定的 H 原子吸附态, 但没有给出这 4 种原子吸附态的任何特征值. 考虑到文献[22~24]都是早期的实验结果, 且都是主要研究氢分子在 W(111)表面的吸附. 我们期望有近期的实验结果来验证本文结论.

### 3 结论

本文应用 5-MP 方法获得一组优选参数, 比较确切地描述了 H-W 表面之间的相互作用势, 并以此考察了此类体系的全部临界点特性. 用由 5-MP 势组装推广的 LEPS 势方法研究了 2H-W(100)体系, 考察了内层吸附位对其邻近的表层吸附位的临界点性质的影响. 从理论方面, 对该类体系进行了全面而详细的研究. 结果表明:

(1) 低覆盖度下, H 原子优先吸附在 W(100)面的内层吸附位二层桥位 B', 获得 156 meV 的垂直振动频率, 随着覆盖度的增加, H 原子在五重洞位(二层顶位)、桥位及顶位都是稳定吸附态. 由于内层吸附位的优先吸附, 对其邻近的表面吸附位的临界点性质造成了一定的影响. 发现二层桥位 B'对其邻近的五重洞位 H(B')及桥位 B(B')的影响比较大. H(B')位的垂直振动由 171 meV 变为 153 meV; B(B')位的垂直振动由 122 meV 变为 130 meV. 本文从理论上得到了实验 EELS<sup>[4,5]</sup>损失谱图中所有的峰, 并对每个振动损失谱峰进行了合理的指派.

(2) 对于(110)面, 本文的理论计算结果支持了 Balden 等<sup>[10,13-20]</sup>的观点, 三重位为 H 原子的稳定吸附位, 低覆盖度下将被优先稳定占据, 垂直表面的振动频率为 151 meV; 平行表面的振动频率为 93, 68 meV, 与实验结果<sup>[16,17]</sup>一致.

(3) 对于(111)面, 本文结果显示子表面吸附位  $H_1$ , 近桥位和顶位都是稳定吸附位, 另外, 由于覆式三重位  $H_3$  为  $\lambda=1$  的表面扩散过渡态, 因而当覆盖度增大到一定值时,  $H_3$  也可能被稳定占据. 同时本文还预测了 H 原子在各个吸附位的临界点性质. 如振动频率、结合能、吸附键长、吸附高度等.

## References

- 1 Foritzheim, H.; Ibach, H.; Lehwald, S. *Phys. Rev. Lett.* **1976**, *36*, 1549.
- 2 Adnot, A.; Carette, J. D. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 209.
- 3 Tamm, P. W.; Schmidt, L. D. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 5352.
- 4 Branes, M. R.; Willis, R. F. *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *41*, 1729.
- 5 Didham, E. F. J.; Allison, W.; Willis, R. F. *Surf. Sci.* **1983**, *126*, 219.
- 6 Ho, W.; Willis, R. F.; Plummer, E. W. *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *40*, 1463.
- 7 Woods, J. P.; Erskine, J. L. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1987**, *5*, 435.
- 8 Jaeger, R.; Menzel, D. *Surf. Sci.* **1980**, *100*, 561.
- 9 King, D. A.; Tohmas, G. *Surf. Sci.* **1980**, *92*, 201.
- 10 Nordlander, P.; Holloway, S.; Norskov, J. K. *Surf. Sci.* **1984**, *136*, 59.
- 11 Blanchet, G. B.; Estrup, P. J.; Stiles, P. J. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 3655.
- 12 Blanchet, G. B.; Dinardo, N. J.; Plummer, E. W. *Surf. Sci.* **1982**, *118*, 496.
- 13 Herlt, H. J.; Auer, E. B. *Surf. Sci.* **1986**, *175*, 336.
- 14 Chung, J. W.; Ying, S. C.; Estrup, P. J. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 749.
- 15 Arnold, M.; Hupfauer, G.; Bayer, P.; Hammer, L.; Heinz, K.; Kohler, B.; Scheff, M. *Surf. Sci.* **1997**, *382*, 288.
- 16 Balden, M.; Lehwald, S.; Ibach, H.; Mills, D. L. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 854.
- 17 Balden, M.; Lehwald, S.; Ibach, H. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 7479.
- 18 Altshuler, E. S.; Mills, D. L. *Surf. Sci.* **1996**, *367*, L91.
- 19 Altshuler, E. S.; Mills, D. L.; Gerber, R. B. *Surf. Sci.* **1997**, *374*, 229.
- 20 Bend, K.; Paolo, R.; Mathias, S. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 13503.
- 21 Backx, C.; Feuerbacher, B.; Fitton, B.; Willis, R. F. *Phys. Rev. Lett. A* **1977**, *60*, 145.
- 22 Tamm, P. W.; Schmidt, L. D. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 4775.
- 23 Tamm, P. W.; Schmidt, L. D. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 4253.
- 24 Madey, T. E. *Surf. Sci.* **1972**, *29*, 571.
- 25 Wang, Z. X.; Hao, C.; Zhang, J. S.; Han, E. S.; Chen, Z. Q. *Acta Chim. Sinica* **1993**, *51*, 417 (in Chinese).  
(王泽新, 郝策, 张积树, 韩恩山, 陈宗淇, 化学学报, **1993**, *51*, 417.)
- 26 Zhang, J.; Diao, Z. Y.; Wang, Z. X.; Feng, H.; Hao, C. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1276 (in Chinese).  
(张静, 刁兆玉, 王泽新, 丰慧, 郝策, 化学学报, **2005**, *63*, 1276.)
- 27 Wang, Z. X.; Pang, X. H.; Zhang, X. M. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, *25*, 705 (in Chinese).  
(王泽新, 庞雪辉, 张晓明, 高校化学学报, **2004**, *25*, 705.)
- 28 Wang, Z. X.; Zhang, X. M.; Pang, X. H. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 436 (in Chinese).  
(王泽新, 张晓明, 庞雪辉, 化学学报, **2004**, *62*, 436.)
- 29 Feng, H.; Diao, Z. Y.; Wang, Z. X.; Zhang, J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, *27*, 297 (in Chinese).  
(丰慧, 刁兆玉, 王泽新, 张静, 高等学校化学学报, **2006**, *27*, 297.)

(A0604259 YANG, X.; ZHENG, G. C.)