

H_2 在 Ni, Pd 与 Cu 表面的解离吸附*

孙 强¹⁾

(郑州大学物理系, 郑州 450052)

谢 建 军

(复旦大学物理系, 上海 200433)

张 涛

(河南省科学技术协会, 郑州 450003)

(1994年8月8日收到)

用 EAM 方法 (embedded-atom method) 研究 H_2 在 Ni, Pd 与 Cu 的(100), (110)与(111)面上的解离吸附. 首先通过拟合单个 H 原子在 Ni, Pd 与 Cu 不同表面上的吸附能和吸附键长, 得到 H 与这些金属表面相互作用的 EAM 势, 然后计算 H_2 在这些表面上以不同方式进行解离吸附时的活化势垒 E_a , 吸附热 q_{ad} 与吸附键长 R . 并给出 H_2 在(110)面上解离吸附的势能曲线. 计算结果表明 H_2 的解离吸附与衬底种类、衬底表面取向及解离方式有关. H_2 在 Ni 表面上解离时活化势垒很低, 而在 Cu 表面解离时活化势垒较高. H_2 在开放的(110)面较易解离, 而在密堆积的(111)面较难解离. 在各种可能的解离途径中, H_2 最倾向于沿着从桥位到相邻心位解离.

PACC: 6845; 8265

1 引 言

由于在催化工业上的重要性, H_2 在过渡金属上的解离吸附一直是物理学家和化学家非常关注的课题. 多年来人们对此进行了许多实验和理论上的研究^[1-4]. Balooch 等人^[5]采用分子束方法首次测定了 H_2 在 Cu 表面上的解离几率. 随后有代表性的是 Anger 等人^[6]的工作, 他们采用部分单层脱附方法测定了 H_2 在 Cu 表面上吸附的解离几率, 发现 H_2 的解离几率随入射 H_2 平移动能的增大而增大, 指出 H_2 在 Cu 表面上的吸附是一个典型的活化过程, 并且测出了该过程的活化势垒. 在理论研究方面, Nørskov^[7]利用有效介质理论, 计算了 H_2 在 Cu, Ni 表面上的解离吸附, 结果表明 H_2 在 Ni 表面较在 Cu 表面易解离. Harris 和 Andersson^[8]利用团簇方法对 H_2 在过渡金属表面上的解离吸附进行了研究, 指出过渡金属的 d 电子在 H_2 的解离吸附中起着重要的作用. 上面的理论研究^[7,8]都假定 H_2 在金属表面沿一特定的理想途径解离. 文献[8]中由于计算的复杂性, 仅用两

* 复旦大学应用表面物理国家重点实验室及河南省科学技术委员会基金资助的课题.

1) 现在通讯地址: 复旦大学物理系, 上海 200433.

个金属原子模拟金属。实际上, H_2 在金属表面上有多种解离途径, 而且金属的表面取向对 H_2 的解离也有明显的影响, 因而在进一步的理论研究中, 这些因素应予以考虑。

在密度泛函理论基础上, Daw 和 Baskes^[9] 发展了一种 EAM 方法, 利用这种方法可计算真实金属体系的各种基态性质。这种方法已成功地应用于金属、杂质及合金体系包括体态、表面和液态性质的计算^[9-12]。本文利用 EAM 方法通过拟合单个 H 原子在 Ni, Pd 和 Cu 不同表面上的吸附能和键长, 得到了能正确描述 H 原子与金属表面相互作用的 EAM 势。在此基础上, 研究了 H_2 在金属 Ni, Pd 和 Cu 的各低密勒指数表面解离吸附过程, 计算了不同解离途径的活化势垒、吸附热和吸附键长, 讨论了解离途径及表面取向对 H_2 在这三种金属表面上解离吸附性质的影响。并以 (110) 面为例, 计算了 H_2 与 Ni, Pd 和 Cu 相互作用的势能曲线。

2 模型与理论公式

对于一个由 N 个原子组成的体系, EAM 方法的基本方程是

$$E_{tot} = \sum_i^N F_i(\rho_{b,i}) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j,(j \neq i)}^{N-1} \phi_{ij}(R_{ij}), \quad (1)$$

$$\rho_{b,i} = \sum_{j,(j \neq i)}^{N-1} \rho_j^*(R_{ij}), \quad (2)$$

式中 E_{tot} 是体系的总能量, $\rho_{b,i}$ 是周围其它原子在原子 i 位置处总的电子密度, ρ_j^* 是原子 j 在原子 i 处的电子密度, R_{ij} 是 i, j 两原子间的距离, $F_i(\rho_{b,i})$ 是原子 i 在电子密度为 $\rho_{b,i}$ 处的嵌入能, ϕ_{ij} 是原子 i, j 之间的两体势。方程 (1) 表明体系总能量可分为两部分: 一部分是所有原子的嵌入能; 另一部分是两原子间相互作用势, 是核核相互作用对体系总能的修正。方程 (2) 表示第 i 个原子处的电子密度 $\rho_{b,i}$ 是周围其它原子电子密度 ρ_j^* 的线性叠加, 每个原子的电子密度被认为是球对称的。

Mei 等人^[10] 把上面两个方程应用于理想 fcc 过渡金属体系中, 并对方程加以简化, 得出了体系总能的解析表达式是

$$E = N \left[F(\rho) + \frac{1}{2} \sum_m s_m \phi(R_m) \right], \quad (3)$$

$$\rho = \sum_m s_m \rho_j^*(R_m), \quad (4)$$

式中 R_m 是某给定原子与第 m 近邻原子之间的距离, s_m 是第 m 近邻原子数。嵌入能 $F(\rho)$ 和两体势 $\phi(r)$ 形式是

$$F(\rho) = -E_c \left[1 - \frac{\alpha}{\beta} \ln(\rho/\rho_e) \right] (\rho/\rho_e)^{\alpha/\beta} + \frac{1}{2} \sum_m \phi_m \exp[-(p_m - 1)\gamma] \\ \times \left[1 + (p_m - 1)\delta - p_m \frac{\delta}{\beta} \ln(\rho/\rho_e) \right] (\rho/\rho_e)^{\gamma/\beta}, \quad (5)$$

$$\phi(r) = -\phi_e [1 + \delta(r/r_1 - 1)] \exp[-\gamma(r/r_1 - 1)], \quad (6)$$

式中 $p_m = r_m/r_1$, r_1 是最近邻距离, E_c 是结合能, $\alpha = (9B_e Q_e/E_c)^{1/2}$, B_e 是体变模量, Q_e 是原子体积, 下标 e 表示平衡状态。参数 β, ϕ_e, δ 和 γ 通过拟合原子电子密度、非弛豫

空位形成能和弹性系数来确定。

为了计算 H_2 与金属衬底的相互作用, 需要确定 H 原子嵌入能 $F_H(\rho)$ 和两体势 $\phi_{H-M}(R_{ij})$, 这里下标中的 M 表示金属衬底原子 (Ni, Pd 和 Cu)。H 原子的嵌入能用下式^[9]:

$$F_H(\rho) = b_1\rho + b_2 + 1/(b_3\rho + b_4), \quad (7)$$

式中 ρ 是电子密度, b_1, b_2, b_3, b_4 是拟合参量。H 和金属原子间的两体势取下面的形式:

$$\phi_{H-M}(r) = \frac{a_0(1 + a_1 r^{a_2})e^{-a_3 r}}{r}, \quad (8)$$

式中 a_0, a_1, a_2, a_3 是待定参数, 可通过拟合 H 原子在金属表面的吸附能及吸附键长来确定。H 原子间的两体势 ϕ_{H-H} 可写成

$$\phi_{H-H}(r) = E_H^{\text{tot}}(r) - 2F_H(\rho), \quad (9)$$

式中 E_H^{tot} 是 H_2 的基态能。金属原子的电子密度取自 Clementi 和 Roetti^[10] 的计算结果, 并根据文献[9]把金属原子的电子密度写成 s, d 电子密度的线性叠加

$$\rho(r) = n_s \rho_s(r) + (n - n_s) \rho_d(r), \quad (10)$$

式中 n 是原子最外层的电子数, n_s 是类 s 电子的经验参数。

最后, H_2 与金属表面的相互作用势能可写成

$$E_p = E_{H_2/M}^{\text{tot}} - (E_H^{\text{tot}} + E_M^{\text{tot}}), \quad (11)$$

式中 $E_{H_2/M}^{\text{tot}}$ 是 H_2 与金属体系的总能。

3 结果与讨论

首先, 我们通过拟合单个 H 原子在金属 Ni, Pd 和 Cu 不同表面上的吸附能和吸附键长的实验值来确定方程(7)和(8)中的待定参数, 并把它们和其它所用参数一起列在表 1 中。H 原子在 fcc 金属的(100), (110)和(111)面上可能的吸附位置如图 1。表 2 给出 H 原子在金属 Ni, Pd 和 Cu 不同表面各吸附位上的吸附能和吸附键长的计算结果以及我们所能得到的实验值, 缺少实验值时, 给出其他理论的计算结果(用*表示)。

从表 2 中可以看出, 文中所用的 EAM 势基本上正确反应了 H 原子与金属 Ni, Pd 和 Cu 表面的相互作用。确定了 H 原子与金属表面的相互作用的 EAM 势以后, 即可方便地研究 H_2 在金属表面上的吸附性质。

表 1 计算中所用到的有关参数 ($b_1 = 13.5, b_2 = -4.0986, b_3 = 34.9288, b_4 = 0.244$)
其中 β, ϕ_s, δ 和 r 的值取自文献[14]

	a_0	a_1	a_2	a_3	n	n_s	β	ϕ_s	δ	r
Ni	9.80	21.85	-2.18	3.94	10	0.85 ^[9]	6.41	0.1593	13.12	7.54709
Cu	10.832	4.85	1.48	3.09	11	1.0 ^[17]	5.85	0.1217	12.06	6.82054
Pd	12.85	20.95	-2.10	3.86	10	0.65 ^[9]	5.91	0.1457	12.13	6.95925

表 3 给出 H_2 在 Ni, Pd 和 Cu 的(100), (110)和(111)面上不同解离方式的活化势垒 E_a , 吸附热 q_{ad} 和吸附键长 R 的计算结果。 H_2 不同解离方式的示意图如图 2。计算中我

表2 H原子在 Ni, Pd 和 Cu 的(100),(110)和(111)面上各可能吸附位的吸附能 E_{ad} , 吸附键长 R 及相应的实验值. 缺少实验值时, 给出其它的理论计算结果(用*表示)

理论值				实验值	
	吸附位	$R_{H-M}/\text{\AA}$	E_{ad}/eV	$R_{H-M}/\text{\AA}$	E_{ad}/eV
Ni(100)	a	1.50	2.68		
	b	1.66	2.91		
	c	1.89	2.94	1.83 ^[20]	2.90 ^{[18,19]*}
Ni(110)	a	1.50	2.71	1.50 ^{[21]*}	2.80 ^{[21]*}
	b_s	1.66	2.87		
	b_l	1.80	2.94		
	c	1.74	2.91		
	c_f	1.96	2.92		2.87 ^[18,22]
Ni(111)	a	1.55	2.75		
	b	1.73	2.88		
	c	1.81	2.90	1.84 $\pm$ 0.06 ^[23]	2.87 $\pm$ 0.03 ^[23]
Pd(100)	a	1.65	2.60		
	b	1.74	2.87		
	c	1.94	3.00	2.04 ^[25]	2.93 ^[24]
Pd(110)	a	1.55	2.46		
	b_s	1.68	2.71		
	b_l	1.95	2.92		
	c	1.64	2.79		
	c_f	1.70	2.75	2.0 $\pm$ 0.1 ^[27]	2.93 ^[26]
Pd(111)	a	1.53	2.52		
	b	1.60	2.77		
	c	1.76	2.79		2.85 ^[26]
Cu(100)	a	1.74	2.50		
	b	2.00	2.51		
	c	2.20	2.53	2.01 ^[27]	2.40 ^[27]
Cu(110)	a	1.94	2.25	1.60 ^{[28]*}	2.60 ^{[28]*}
	b_s	2.10	2.35		
	b_l	2.14	2.40		
	c	2.30	2.41		
	c_f	2.24	2.41		
Cu(111)	a	1.78	2.49		
	b	2.05	2.50		
	c	2.15	2.51	1.73 ^{[30]*}	2.50 ^[29]

们只考虑了 H_2 的 H-H 轴线平行金属表面的情形, 研究表明 H_2 以这种方式接进表面活化势垒最低^[2]. 所用的计算模型包括一个 H_2 和由 726 个金属原子组成的衬底. 金属衬底共分 6 层, 每层由 121 个原子组成, 除与表面垂直方向的晶格周期性破缺外, 其它方向均具有晶格周期性的边界条件.

从表 3 中可看出, H_2 在同种金属的不同表面解离吸附时活化势垒不同. 在较开放的(110)面活化势垒较低, 而在密堆积的(100)和(111)面活化势垒较高. 这与 Balooch^[2] 和 Robota^[20] 等人的实验结果一致. Nørskov^[7] 利用有效介质理论对 H_2 在 Ni 和 Cu 表面解离吸附的理论研究也表明 H_2 在(110)面较在(100)和(111)面上活化势垒低. 从计算结

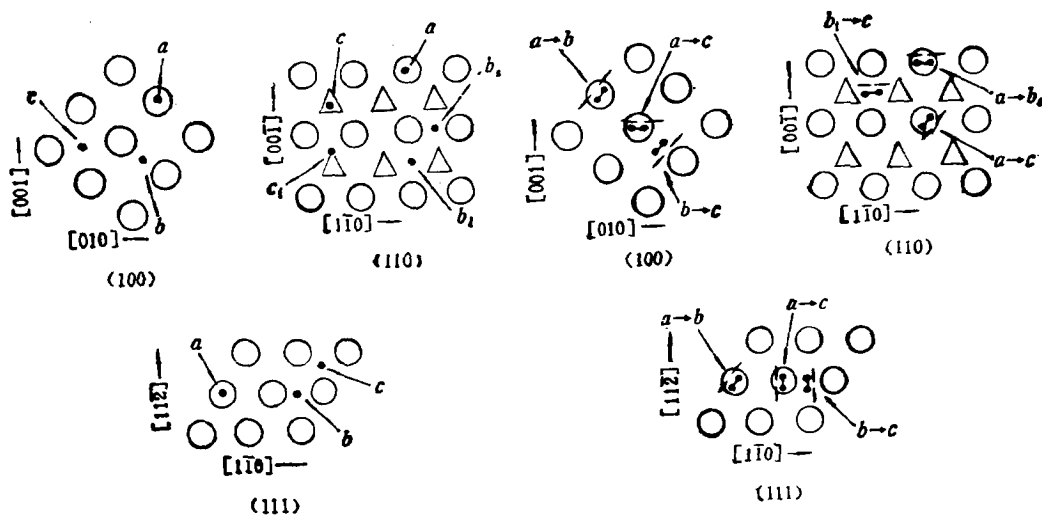


图1 H 原子在所研究的fcc金属(100), (110)和(111)面上可能的吸附位置 ●是H原子; ○第一层金属原子; △是第二层金属原子. 心位 $\rightarrow c$, 桥位 $\rightarrow b$, 顶位 $\rightarrow a$, 短桥位 $\rightarrow b_1$, 长桥位 $\rightarrow b_2$, 非对称三重心位 $\rightarrow c_1$

图2 H_2 在fcc金属(100), (110)和(111)面上不同的解离途径

表3 H_2 在Ni, Pd和Cu的(100), (110)和(111)面上几种解离方式的活化势垒 E_a , 吸附热 q_{ad} 和吸附键长 R

		H_2/Ni			H_2/Pd			H_2/Cu		
		$R/\text{\AA}$	q_{ad}/eV	E_a/eV	$R/\text{\AA}$	q_{ad}/eV	E_a/eV	$R/\text{\AA}$	q_{ad}/eV	E_a/eV
(100)	$b \rightarrow c$	1.86	1.24	0.08	2.00	1.40	0.13	2.08	0.43	0.60
	$a \rightarrow c$	1.60	1.11	0.17	1.74	1.21	0.16	1.86	0.42	0.65
	$a \rightarrow b$	1.63	1.09	0.15	1.85	1.32	0.14	1.93	0.41	0.64
(110)	$b_1 \rightarrow c$	2.11	1.19	0.05	2.23	0.96	0.12	2.27	0.44	0.55
	$a \rightarrow c$	1.60	0.98	0.12	1.84	0.94	0.15	1.81	0.38	0.62
	$a \rightarrow b_1$	1.68	1.03	0.10	1.70	0.75	0.13	1.86	0.36	0.60
(111)	$b \rightarrow c$	2.01	1.17	0.09	1.92	1.02	0.20	2.31	0.42	0.62
	$a \rightarrow c$	1.64	1.11	0.19	1.76	0.94	0.30	1.96	0.48	0.68
	$a \rightarrow b$	1.78	1.13	0.15	1.72	1.10	0.23	2.27	0.42	0.65

果中还可看出 H_2 在 Cu 表面解离的活化势垒较高 (0.55—0.68 eV), 而在 Ni 表面活化势垒较低 (0.05—0.19 eV). 这与实验结果相符^[5,6]. Harris 和 Andersson^[8] 的理论计算表明 H_2 在 Ni 和 Cu 表面从桥位到顶位解离的活化势垒分别为 0.1 eV 和 1.3 eV, 其中 Cu 的活化势垒与实验^[5,6]及我们的结果相比偏大, 这可能与他们计算时选取的衬底原子过少(只有 2 个原子)有关. 但计算结果表明 Cu 表面的活化势垒高于 Ni 表面的活化势垒, 这与我们的结果一致. Nørskov^[7] 对 Ni 和 Cu 的(100)面的计算也给出了同样的结果. 有趣的是 Harris 和 Andersson 认为 d 电子对 H_2 在过渡金属表面的解离吸附起着重要的作用, d 电子轨道越空, s-d 电子转化越容易, 而 s-d 电子转化可使 H_2 在接近金属表面原子

的过程中受到较小的泡利排斥作用,从而使活化势垒降低。根据此观点可知,未占据的 d 电子轨道越多,相应的活化势垒就越低。在我们的计算中, Ni, Pd 和 Cu 的最外层类 d 轨道的有效电子数由表 1 中的 n 与 n_s 之差求出,分别为 9.15e, 9.35e 和 10e。我们知道 d 轨道最多可容纳 10 个电子,从求出的数据中可看出 Ni 的 d 带最空,而 Cu 的为全占据,所以 Ni 的活化势垒应最低而 Cu 的应最高,计算结果恰与此相符。从表 3 还可以看出,在我们所研究的三种具有较高对称性的解离方式中,相同表面上 H_2 从桥位到心位的解离活化势垒最低,因此 H_2 最可能通过该途径解离。

表 3 还给出 H_2 在金属表面解离吸附的吸附热和解离后单个 H 原子与金属表面原子所形成的 H—M 键长 R 。吸附热与吸附能的关系为 $E_{ad} = \frac{E_{H_2} + q_{ad}}{2}$, 其中 E_{H_2} 为 H_2 的结合能 (4.75eV), 由此式得出的解离后单个 H 原子在 Ni, Pd 和 Cu 面上的吸附能分别为 2.86—2.99eV, 2.75—3.01eV 和 2.55—2.61eV, 与表 1 中单个 H 原子在这些表面上的吸附能一致。

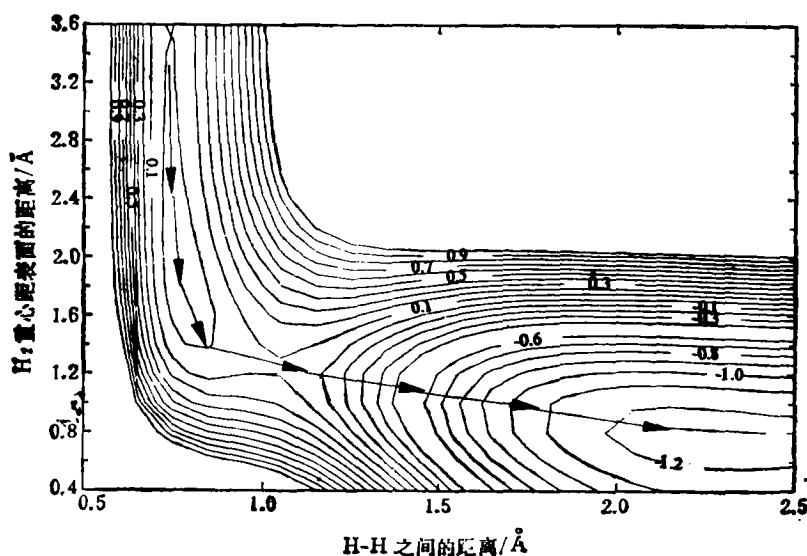


图 3 H_2 在 Ni 的(110)面从长桥位 b_1 到相邻心位 c 解离过程的势能等高曲线
势能单位是 eV; 相邻势能曲线的能量间隔是 0.1eV

为了更清楚地了解 H_2 的解离过程,我们以(110)面为例计算了 H_2 在 Ni, Pd 和 Cu 表面从长桥位到相邻心位这一解离过程的势能等高曲线。图 3 是 H_2 在 Ni 的(110)面从长桥位 b_1 到相邻心位 c 解离过程的势能等高曲线。图 3 中带箭头的曲线表示 H_2 的反应途径。从图中可以看出当 H_2 离表面较远时, H_2 与衬底无相互作用,势能很小。随着 H_2 沿着反应途径接近表面, H—H 距离逐渐拉大, H—H 键减弱,同时 H—Ni 距离变小并开始成键。随着 H_2 距表面距离的进一步缩小,体系的势能达到一最大值,此最大值在反应途径上对应一鞍点,它的高度即为活化势垒的大小 (0.05eV)。 H_2 越过这个鞍点, H—H 距离进一步增大, H—H 键被打破, H 原子与 Ni 表面原子形成吸附键。此时 H_2 被解离成两个 H 原子吸附在相应的吸附位上, H 原子距 Ni 表面约 0.50 Å, 体系处于最低的能量状

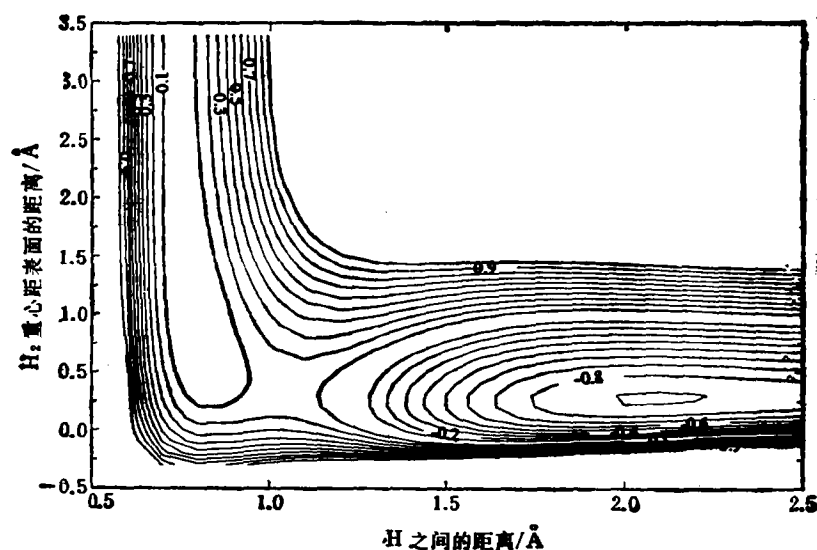


图4 H_2 在 Pd 的(110)面从长桥位 b_1 到相邻心位 c 解离过程的势能等高曲线 说明同图3

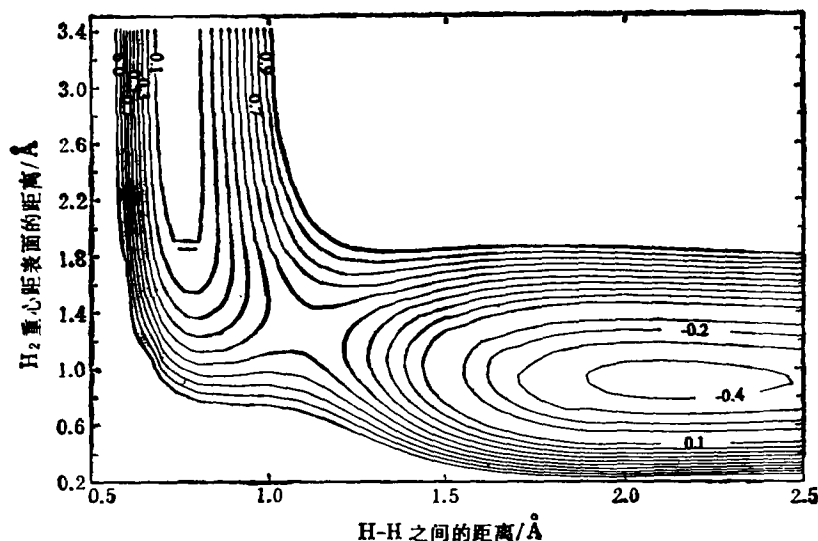


图5 H_2 在 Cu 的(110)面从长桥位 b_1 到相邻心位 c 解离过程的势能等高曲线 说明同图3

态。该解离过程的吸附热是 1.2eV 。图4对应于 H_2 在 Pd 的(110)面上解离过程的势能等高曲线。从图4中可看出 H_2 在 Pd 的(110)面上解离的活化势垒是 0.12eV ，比 Ni 的稍高。此解离过程的吸附热是 0.9eV ，比 Ni 的稍小。 H_2 在稳定的解离吸附态，H原子距 Pd 表面 0.2Å 。图5是 H_2 在 Cu 的(110)面上解离过程的势能等高曲线。此解离过程的活化势垒是 0.55eV 。 H_2 在此解离过程的吸附热比前两种情形都小，是 0.4eV 。在稳定的解离吸附态，H原子距表面的距离是 0.9Å 。

4 结 论

本文利用经验的 EAM 方法研究了 H_2 在过渡金属表面的解离吸附性质。计算表明 H_2 在开放的(110)面较在密堆积的(111)面上易解离。 H_2 在 Ni, Pd 和 Cu 表面上进行解离吸附时,活化势垒从低到高的排列顺序为 $E_a(Ni) < E_a(Pd) < E_a(Cu)$ 。 H_2 在本文所讨论的几种解离方式中最可能采取从桥位到心位的解离方式。

本工作完成于复旦大学表面物理研究室,作者感谢与张开明教授的有益讨论。

- [1] H. J. Robota, W. Vielhaber, M. C. Lin, J. Segner and G. Ertl, *Surf. Sci.*, **155**(1985), 101.
- [2] J. -H. Rechten, R. Harder, G. Herrmann and K. J. Snowdon, *Surf. Sci.*, **272**(1992), 240.
- [3] J. Harris, *Surf. Sci.*, **221**(1989), 335.
- [4] D. Halstend and S. Holloway, *J. Chem. Phys.*, **93**(1990), 2859.
- [5] M. Balooch, M. J. Cardillo, D. R. Miller and R. E. Stikney, *Surf. Sci.*, **46**(1974), 358.
- [6] G. Anger, A. Winkler and K. D. Rendulic, *Surf. Sci.*, **220**(1989), 1.
- [7] J. K. Nørskov, *J. Chem. Phys.*, **90**(1989), 7461.
- [8] J. Harris and S. Andersson, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 1583.
- [9] M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 6443.
- [10] S. M. Foiles, M. I. Baskes and M. S. Daw, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 7983.
- [11] M. S. Foiles, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 7685; M. S. Daw, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 7441.
- [12] R. A. Johnson, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 12554.
- [13] F. B. Adams and S. M. Foiles, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 3316.
- [14] J. Mei, J. W. Davenport and G. W. Fernando, *Phys. Rev.*, **B43**(1990), 4653.
- [15] J. J. Xie, P. Jiang and K. M. Zhang, *J. Phys.*, **C6** (1994), 1219.
- [16] E. Clementi and C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* (Academic, New York, 1974), Vol.14, No. 5, 3 and 4.
- [17] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (W. H. Freeman and Company, 1980), Chapter 20, p. 498.
- [18] K. Christmann, D. Schober, G. Ertl and M. Neumann, *J. Chem. Phys.*, **60**(1974), 4528.
- [19] M. Weert and J. W. Davenport, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 1547.
- [20] H. J. Robota, W. Vielhaber, M. C. Lin, J. Segner and G. Ertl, *Surf. Sci.*, **155**(1985), 101.
- [21] D. J. M. Fassaert and A. Van Der Avoird, *Surf. Sci.*, **55**(1976), 291.
- [22] T. Engel and K. H. Rieder, *Surf. Sci.*, **109**(1981), 140; K. Christmann, R. J. Behm, G. Ertl, M. A. Van Hove and W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 4168.
- [23] K. Christmann, R. J. Behm, G. Ertl, M. A. Van Hove and W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 4168.
- [24] R. J. Behm, K. Christmann and G. Ertl, *Surf. Sci.*, **4**(1974), 435.
- [25] P. Nordlander, S. Holloway and J. K. Nørskov, *Surf. Sci.*, **136**(1984), 59.
- [26] H. Conrad, G. Ertl and E. E. Latta, *Surf. Sci.*, **4**(1974), 435.
- [27] M. Skottke, R. J. Behm, G. Ertl, V. Penka and W. Moritz, *J. Chem. Phys.*, **87**(1987), 6191.
- [28] P. Madhavan and J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.*, **77**(1982), 2673.
- [29] C. S. Alexander and J. Pritchard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **68**(1972), 202.
- [30] J. Flad, G. Igel-Mann, M. Dblg, H. Preuss and H. Stoll, *Surf. Sci.*, **163**(1985), 285.

H_2 DISSOCIATIVE ADSORPTION ON SURFACES OF Ni, Pd and Cu

SUN QIANG

Department of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

XIE JIAN-JUN

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

ZHANG TAO

(Henan Association for Science and Technology, Zhengzhou 450003)

(Received 8 August 1994)

ABSTRACT

The dissociative adsorption of hydrogen molecule on (100), (110) and (111) surfaces of Ni, Pd and Cu are investigated using the embedded-atom method (EAM). First, the EAM potentials for H-metal surfaces are obtained by fitting the adsorption energies and the length of adsorption bond for single H atom on different surfaces of Ni, Pd and Cu. Then, the activation barriers E_a , adsorption heat q_{ad} and corresponding H-metal bond length R for dissociation of H_2 through various pathways are calculated. The potential energy contours for H_2 dissociation on (110) surfaces of different metals are presented. The calculated results show that the dissociative adsorption of a hydrogen molecule depend on the species of substrate, the surface orientation and the dissociative pathways. The activation barrier for H_2 dissociation on Ni surface is very low, while it is higher for H_2 dissociation on Cu surface. The dissociative adsorption of H_2 is easier on open (110) surface than that on close-packed(111) surfaces. Among the discussed dissociation pathways, it appears that the most favourable pathway for H_2 is that from bridge site to the adjacent centre sites.

PACC: 6845; 8265