

Zr(0001)表面氢吸附的第一性原理研究

宋伊, 冯焱, 成永军, 裴晓强, 冯天佑, 董猛, 魏宁斐, 邱云涛

(兰州空间技术物理研究所 真空技术与物理重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 利用基于密度泛函理论的第一性原理, 采用平面波赝势方法, 研究了 H₂ 分子在 Zr(0001)晶面的表面吸附。通过研究 Zr(0001)/H₂ 体系的吸附能、稳定吸附构型和电子结构, 阐明了 Zr(0001)表面吸氢反应的微观机制。结果表明: H₂ 分子在 Zr(0001)表面的最稳定吸附位为面心立方(fcc)位, 其吸附能为 0.899 eV, 解离的 H 原子最终稳定吸附在 Zr(0001)表面的穴(hollow)位和面心立方(fcc)位。被吸附 H 原子与 Zr(0001)表面间出现了大量的电荷转移, 同时, H 原子的 1s 轨道和 Zr 原子的 5s、4d 轨道出现杂化, 表明 H₂ 分子解离吸附后 H 原子与表层 Zr 原子间同时存在离子键和共价键。吸附能随覆盖度的增大而增大, 当覆盖度达到 4/5 ML 时, 氢分子解离后有一半的氢原子吸附到 Zr(0001)的亚表面。

关键词: 第一性原理; Zr(0001)表面; 氢吸附; 稳定吸附构型; 电子结构

中图分类号: TL341; TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)01-0143-06

随着电子技术的快速发展,对真空技术在电真空器件中的应用水平提出更高的要求。为了保证电真空器件(如中子管、行波管、X射线管等)获得高真空度、高可靠性和长寿命,对器件排气封离后残余气体的去除显得尤为重要^[1]。尤其是超高真空系统中残余的氢气,很难在排气封离时被抽除^[2],通过器件管壳渗透的氢气也会严重影响电真空器件的真空度。而吸气材料可以吸收电真空器件封离后的 H₂ 等活性气体,提供器件所需真空度,并保证器件长期稳定和可靠运行。

锆合金作为吸气材料不仅吸气速率高、吸气容量大和吸气平台压低,还具有操作简单、使用寿命长、成本低等优点,已被广泛应用于电子真空技术等领域^[3]。因此,锆合金材料对氢气的吸附机理一直是研究的热点问题。现有的吸气材料吸气理论认为,吸气剂的吸气能力主要取决于吸气金属材料溶解气体的能力及气体与金属表面反应的强弱。活性金属锆对 H₂ 等活性气体具有较大的溶解能力并产生很强的吸附作用,是吸气剂中主要的活性元素^[4]。因此,利用第一性原理计算的方法研究 Zr(0001)/H₂ 体系,不仅能够从原子级微观角度说明氢气在活性金属锆表面的反应机理,而且可以解释很多实验结果,是研究气体在金属表面的吸附性质及表面微观反应机理的有利手段^[5,6]。

为了理解氢分子与锆的作用机理,很多学者对锆-氢体系进行了第一性原理计算研究,但其中大多数研究报告集中于体相研究^[5,7-9]。本研究基于密度泛函理

论,首先通过计算 H₂ 分子在不同吸附位置的吸附能和结构参数确定最稳定吸附构型,进而研究该吸附位点的差分电荷密度、态密度和布局数及氢覆盖度对吸附能的影响,从而揭示 Zr(0001)表面的吸氢机理,为进一步的实验研究提供有益的理论支持。

1 计算模型及方法

本研究所有内容均采用基于密度泛函理论的 CASTEP (Cambridge serial total energy package)软件包完成,势函数采用平面波超软赝势(ultrasoft)^[10],采用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)中的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)函数方法^[11]处理交换关联能。经收敛性测试后平面波截断能均采用 350 eV, Brillouin 区 k 点的选取采用 Monkhorst-Pack 方法^[12]。几何结构优化采用 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) 算法^[13],能量的收敛条件为 1.0×10⁻⁶ eV/atom,原子间相互作用力、应力和最大位移的收敛标准分别为 0.3 eV/nm、0.02 GPa 和 0.0001 nm。

对于 α -Zr 晶胞, k 点网格数设置为 9×9×6,计算得到的晶格常数 a 、 c 和 c/a 分别为 0.3231 nm、0.5148 nm 和 1.593,与其它理论计算值(0.3223 nm、0.5175 nm 和 1.606)^[14]和实验值(0.3231 nm、0.5147 nm 和 1.593)^[15]均较好地吻合,说明所选计算方法以及参数都是可靠的。对于表面计算,采用 P(2×2)的 4 层原子 Zr(0001)来模拟锆表面,其中下面 2 层为固定层,上面 2 层为

收稿日期: 2021-01-16

作者简介: 宋伊,女,1992年生,博士生,兰州空间技术物理研究所真空技术与物理重点实验室,甘肃兰州730000, E-mail: 2280093256@qq.com

弛豫层,可随 H₂ 分子的吸附和结构优化进行弛豫。计算中采用自适应偶极子修正方法^[16]对模型中产生的偶极子进行补偿。为了避免库仑干涉及周期性影响,建立了厚度为 1.5 nm 的真空层,如图 1a 所示。进行表面计算时,k 点网格数设置为 4×4×1。表面计算模型考虑了 H₂ 分子在 Zr(0001)面上可能的 5 种高对称性吸附位点:顶位(top 位)、短桥位(sbri 位)、长桥位(lbri 位)、穴位(hollow 位)和面心立方间隙位(fcc 位),如图 1b 所示。将 H₂ 分子分别垂直放置在这 5 种吸附位置上,建立了 5 种初始吸附模型。为便于观察,将第 2 层 Zr 原子颜色加深为蓝色。此外,进行覆盖度计算时,P(3×3)、(2×2)、($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Zr(0001)表面超胞模型上各放置 1 个 H₂ 分子构成 2/9 ML、2/5 ML、2/4 ML 的吸附计算模型,在 P($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Zr(0001)表面超胞模型上放置 2 个 H₂ 分子可构成 4/5 ML 的覆盖度。

2 计算结果及分析

2.1 稳定吸附构型

为了对比氢分子在不同吸附位点的稳定性,计算了 H₂ 分子在不同高对称点的吸附能,并将吸附能和几何参数的优化结果列于表 1 中。其中 E_{ad} 为 H₂ 分子吸附能,计算公式^[17]如下:

$$E_{ad} = -\frac{1}{N_H} [E_{H_2/Zr(0001)} - E_{Zr(0001)} - \frac{1}{2} N_H E_{H_2}] \quad (1)$$

式中, N_H 为吸附体系中 H 原子的总数, E_{H₂/Zr(0001)} 为 H₂ 分子在 Zr(0001)表面的吸附体系总能量, E_{Zr(0001)} 为未吸附 H₂ 分子的清洁表面总能量, E_{H₂} 为氢气分子总能量。根据定义, E_{ad}>0 时 H₂ 分子的吸附是放热过程,即吸附是稳定的; E_{ad}<0 时 H₂ 分子的吸附是吸热过程,即吸附是不稳定的。

由表 1 可看出, H₂ 分子在 Zr(0001)表面的不同吸附构型中, top 和 sbri 位的吸附能为负值,即吸附过程为吸热反应,因此这 2 种吸附方式是不稳定的。而在 lbri、hollow 和 fcc 位的吸附能均为正值,是稳定吸附。其中, fcc 位是最稳定吸附位,吸附能为 0.899 eV。hollow 和 lbri 位的吸附能均低于 fcc 位的吸附能,与其分别相差 0.028 和 0.005 eV。这 3 种吸附方式的吸附能都明显大于 0.415 eV,表明这 3 种吸附方式都为强化学吸附^[18,19]。表 1 中 d_{T-H(1)}和 d_{T-H(2)}为 2 个 H 原子 H(1)和 H(2)在 Zr(0001)表面的垂直吸附高度, d_{H-H} 为 H₂ 分子中 2 个 H 原子间的键长。由表中优化后的结构参数可以看出, top 和 sbri 位的吸附高度 d_{T-H(1)}/d_{T-H(2)}} 分别为 0.3428/0.4184 nm 和 0.1829/0.2102 nm, lbri、hollow 和 fcc 位的吸附高度相比于前 2 种吸附方式的吸附高度都有明显降低,均在 0.0914~0.1098 nm 范围内,表明 H₂ 分子在 lbri、hollow 和 fcc 位更容易发生吸附反应。此外,由 H₂ 分子中 2 个 H 原子间的键长变化可看出, top 和 sbri 位的 H₂ 分子中 2 个 H 原子间的键长与游离 H₂ 分子的键长相比分别增加了 0.0005 和 0.0101 nm,依然以分子形式存在。而 lbri、hollow 和 fcc 位的 H₂ 分子已经解离为 2 个 H 原子,2 个 H 原子间的键长相比于游离 H₂ 分子的键长,分别增大了 0.1381、0.1372 和 0.1383 nm。结合吸附能和结构参数可以看到, H₂ 分子很难在 top 和 sbri 位进行吸附,进一步对 lbri、hollow 和 fcc 吸附位置的吸附特性进行比较,发现这 3 种吸附方式的吸附特性基本一致,综合得出 H₂ 分子在 Zr(0001)面 fcc 位的吸附更稳定一点。}

为进一步说明 H₂ 分子解离后 2 个 H 原子在 Zr(0001)表面的最终稳定吸附位,给出了 H₂ 分子在 Zr(0001)表

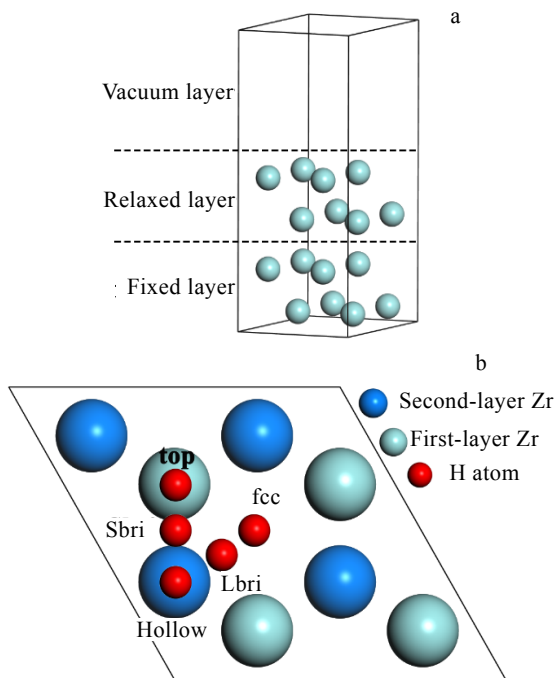


图 1 Zr(0001)表面构型的侧视图和俯视图

Fig.1 Side view (a) and top view (b) of Zr(0001) surface configuration

表 1 H₂ 分子在 Zr(0001)表面的吸附能及相应的结构参数
Table 1 Adsorption performance statistics of H₂ at different sites on Zr(0001)

Adsorption	Free H ₂	Top	Sbri	Lbri	Hollow	fcc
E _{ad} /eV	-	-0.113	-0.017	0.894	0.871	0.899
d _{T-H(1)}/nm}	-	0.3428	0.1829	0.1011	0.0914	0.1067
d _{T-H(2)}/nm}	-	0.4184	0.2102	0.1046	0.1086	0.1098
d _{H-H}/nm}	0.0752 ^[17]	0.0757	0.0853	0.2133	0.2124	0.2135

面 lbri 位、hollow 位和 fcc 位的吸附构型, 如图 2 所示。图 2a 为 H₂ 分子的初始吸附位, 图 2b 和 2c 分别为 H₂ 分子稳定吸附构型的俯视图和侧视图。可以看出, 经过稳定吸附后, H₂ 分子解离为 2 个 H 原子且最终稳定吸附位都是在 hollow 位和 fcc 位, 与初始吸附位置无关。图 2c 给出了 2 个 H 原子与 Zr(0001)表面中相邻 Zr 原子间的距离, 可以看到 Zr 原子和 H 原子的距离基本在 0.20~0.217 nm 范围内, 形成了稳定的化学键^[20,21]。这与吸气材料的吸气理论相一致, H₂ 分子首先在吸气材料表面扩散, 达到化学活化能后解离为原子, 最终形成化学吸附^[2]。

2.2 电子结构

2.2.1 差分电荷密度分析

吸附能的计算结果表明, H₂ 分子在 Zr(0001)面 fcc 位吸附后的吸附能最大, 表明该吸附位结构最稳定, 且 Zr 原子和 H 原子间形成了稳定的化学键, 因此对这一位置吸附后的电子结构进行分析。差分电荷密度通过观察原子与原子之间电荷转移, 可以揭示吸附表面处原子成键特性, 计算公式为:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Zr(0001)/H}_2} - \rho_{\text{Zr(0001)}} - \rho_{\text{H}_2} \quad (2)$$

式中, $\rho_{\text{Zr(0001)/H}_2}$ 为 Zr(0001)/H₂ 体系的总电荷密度, $\rho_{\text{Zr(0001)}}$ 和 ρ_{H_2} 分别为 Zr(0001)和 H₂ 的总电荷密度。图 3 给出了 H₂ 分子在 Zr(0001)面 fcc 位吸附后的差分电荷密度图, 其中图 3a 与 3b 为三维图。图 3a 中黄色表示失去电子, 灰色代表得到电子。可以看出, H₂ 分子解离为 2 个 H 原子, H 原子之间没有发生电荷转移。Zr(0001)表面的 Zr 原子周围电荷明显减少, H 原子得到电子且偏向 Zr 原子一侧。为了更好地观察吸附后电子转移情况, 给出了模型沿 (11 $\bar{2}$ 0) 平面的二维差分电荷密度图 (图 3c), 并将该截面位置在图 3b 中进行了标记。图中蓝色区域表示失去电子, 红色区域表示得到电子。可以看到 2 个 H 原子都得到电子, Zr 原子失去电子, 2 个 H 原子之间没有重叠区域, 说明 H 原子之间不成键, 且 Zr 原子和 H 原子形成的 Zr-H 键具有离子性。进一步观察发现, H 原子的电子云不是均匀分布在 H 原子周围, 而是偏向 Zr 原子一侧, 这说明 Zr-H 键也具有共价性。

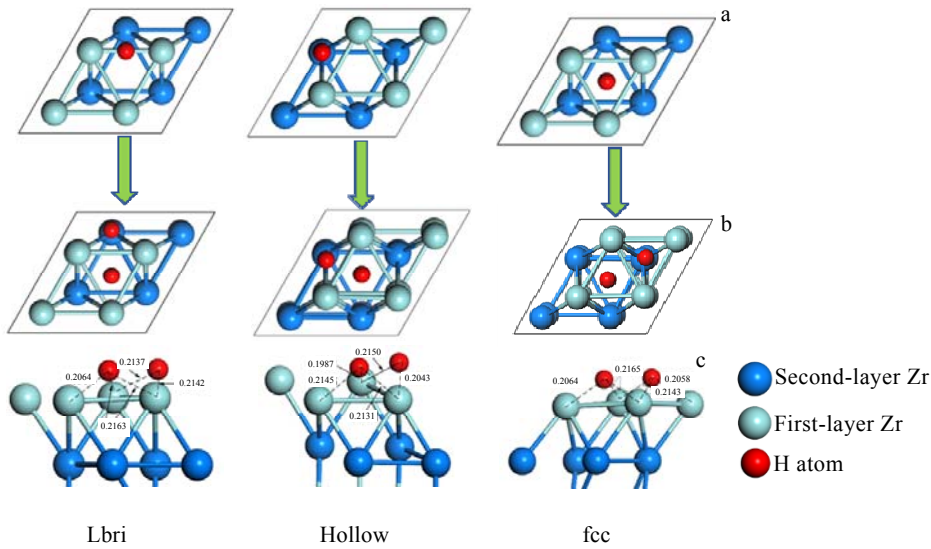


图 2 H₂ 在 Zr(0001)面不同位点 (lbri、hollow 和 fcc 位) 的吸附构型

Fig.2 Adsorption configurations of H₂ at different sites (lbri, hollow and fcc sites) on Zr(0001): (a) initial adsorption site of H₂; (b) top view and (c) side view of the final stable adsorption sites of two H atoms after H₂ dissociation

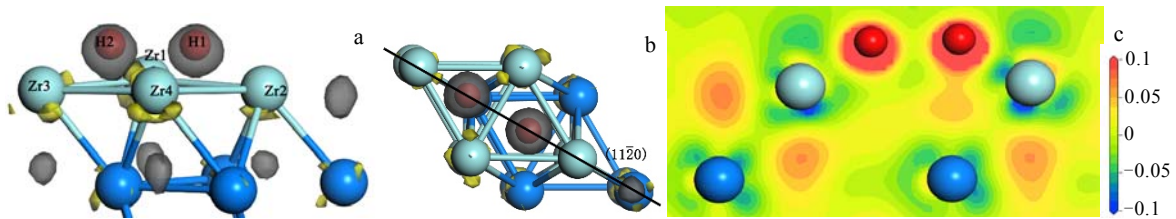


图 3 H₂ 在 Zr(0001)面 fcc 位吸附后差分电荷密度的侧视图、俯视图和 (11 $\bar{2}$ 0) 平面

Fig.3 Differential charge density diagrams of H₂ adsorbed at fcc site on Zr(0001) surface: (a) side view, (b) top view, and (c) (11 $\bar{2}$ 0) plane

2.2.2 态密度分析

图 4 给出了 Zr(0001)面吸附 H₂ 前后的总态密度 (DOS) 和分波态密度 (PDOS), 绘图时以能量零点作为费米能级(E_F)。可以看出, 清洁表面和吸附表面总态密度图的形状基本一致, 吸附表面的总态密度在 -5.6 eV 和 -4.27 eV 处出现新的峰。从 PDOS 图可以看出, 吸附后 H 原子的态密度已经发生分裂, 可见 H₂ 分子已经解离。同时 H 的最高占据态向低能量处移动, 可以确定 H 原子与表层 Zr 原子发生了相互作用。吸附后 Zr 的 5s 轨道在 -5.59 eV 处出现新的态密度峰, 4d 轨道在 -5.59 eV 和 -4.26 eV 处出现新的态密度峰, 这与 H 原子 1s 轨道中 2 处尖锐的态密度峰相重叠且共振, 说明发生了轨道杂化作用, 该杂化导致 H 原子与 Zr 原子以共价键结合。

2.2.3 电荷布居与键布居分析

为了进一步探究吸附表面的电荷转移和成键本质, 采用 Mulliken 布居数研究吸附构型中相应原子的电荷转移。电荷布居能够通过观察原子与原子中电子云重新排布的情况, 对吸附过程中电荷转移情况和原子间成键强弱进行更深入地了解^[22]。以 fcc 位点为例, 对 H₂ 分子在该位置吸附前后的 Mulliken 电荷布居进行了分析, 计算结果见表 2, 表中各原子位置如图 3a

所示。可以看出, H₂ 分子解离吸附后, 2 个 H 原子得到电子(0.34e 和 0.33e)。同时, H₂ 分子的吸附使得 Zr(0001)表面相邻 Zr 原子失去电子较吸附前带更多正电荷, 表明在整个吸附过程, 电荷由 Zr(0001)表面不断向 H₂ 分子转移。结合态密度分析结果, 其中 Zr 原子中的电荷转移主要发生在 5s、4d 轨道。

表 3 给出了 H₂ 分子在 Zr(0001)面 fcc 位吸附前后体系中原子间键布居数的变化情况, 键布居数的大小可以表明键的作用强弱。可以看出, 游离 H₂ 分子的键布居数为 0.88e, 2 个 H 原子间成共价键。当 H₂ 分子稳定吸附于 Zr(0001)面 fcc 位后, 2 个 H 原子间的键布居数变为 -0.02e, 说明氢分子解离后 2 个 H 原子间不成键。在 Zr(0001)/H₂ 体系中原子间的键布居数在 0.2e 左右, 低的布居数表明 Zr-H 键带有部分离子性。综合考虑态密度和差分电荷密度的分析结果可以得出, 吸附 H 原子与表层 Zr 原子间形成的键同时包含共价性和离子性。

2.3 覆盖度对吸附能的影响

研究发现^[23,24], 氢含量对 Zr-H 晶体结构稳定性具有重要影响。而 Zr 表面的氢吸附是 Zr 氢化的前提和第一步, 同时, 为了使 H₂ 分子在 Zr(0001)面的吸附体系更为完善, 有必要对氢覆盖度对吸附能的影响进行进一步研究。以 H₂ 分子在 Zr(0001)面 fcc 位的吸附方

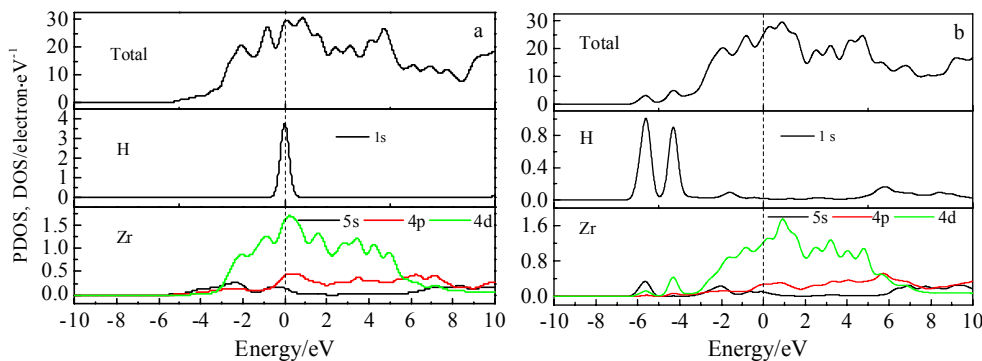


图 4 Zr(0001)面吸附 H₂ 前后清洁表面和吸附表面总态密度图及分波态密度图

Fig.4 DOS and PDOS for Zr(0001) before (a) and after (b) H₂ adsorption

表 2 H₂ 分子在 Zr(0001)面 fcc 位吸附前后的电荷布居数

Table 2 Charge population before and after H₂ adsorption at fcc site on Zr(0001) surface

Atom	Before adsorption/e					After adsorption/e				
	s	p	d	Total	Charge	s	p	d	Total	Charge
H(1)	1	0	0	1	0	1.34	0	0	1.34	-0.34
H(2)	1	0	0	1	0	1.33	0	0	1.33	-0.33
Zr(1)	2.7	6.5	2.9	12.11	-0.11	2.6	6.43	2.79	11.81	0.19
Zr(2)	2.7	6.5	2.9	12.1	-0.1	2.64	6.54	2.84	12.02	-0.02
Zr(3)	2.7	6.5	2.9	12.11	-0.11	2.63	6.5	2.84	11.94	0.03
Zr(4)	2.7	6.5	2.9	12.11	-0.11	2.60	6.43	2.79	11.81	0.19

表 3 游离 H₂ 及 Zr(0001)/H₂ 体系中原子间的键布居数Table 3 Bond populations of free H₂ molecule and Zr(0001)/H₂ system

Bond	Free H ₂		Zr(0001)/H ₂					
	H(1)-H(2)	H(1)-H(2)	H(1)-Zr(1)	H(1)-Zr(2)	H(1)-Zr(4)	H(2)-Zr(1)	H(2)-Zr(3)	H(2)-Zr(4)
Population/e	0.88	-0.02	0.20	0.25	0.20	0.21	0.24	0.21

式为例, 对不同覆盖度(被吸附原子个数与表面模型超胞原子个数之比, 单位为 monolayer 或 ML) 下的吸附能进行了计算。图 5 给出了 H₂ 分子在 Zr(0001) 面 fcc 位稳定吸附后吸附能随覆盖度(2/9, 2/5, 2/4, 4/5 ML) 的变化。可以看出, 吸附能随着覆盖度的增大而增大。当覆盖度为 2/9 ML 时, 吸附能为负值, 吸附是不稳定的; 当覆盖度为 2/4 ML 时, 吸附能为 0.899 eV; 随覆盖度进一步增大到 4/5 ML 时, 吸附能达到 1.558 eV, 且从吸附构型可以明显看到 H₂ 分子解离后一半 H 原子向晶体内部扩散。由此说明, 当氢覆盖度增大到一定值后, 解离吸附的氢原子不仅会在 Zr(0001) 面进行吸附, 也会吸附到亚表面, 并很可能扩散到体相, 这与其他学者^[20,25]的研究结果相一致。

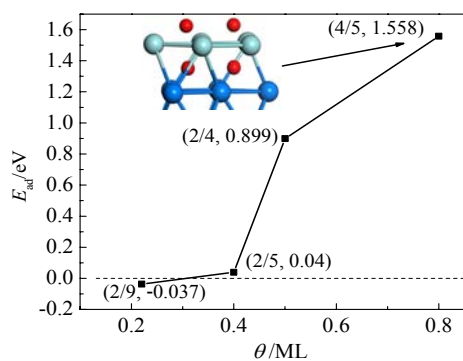


图 5 H₂ 分子在 Zr(0001) 面 fcc 位稳定吸附的吸附能随覆盖度的变化

Fig.5 Adsorption energy of stable adsorption of H₂ at fcc site on Zr(0001) surface varying with the degree of coverage

3 结 论

1) H₂ 分子在 Zr(0001) 表面最稳定吸附位为 fcc 位, 其吸附能为 0.899 eV, H 原子吸附高度和 Zr-H 键长都说明 H₂ 分子最终在 Zr(0001) 表面形成了化学吸附。且解离的 H 原子最终稳定吸附在 Zr(0001) 表面的 hollow 位和 fcc 位。

2) 被吸附 H 原子与 Zr(0001) 表面间出现了大量的电荷转移, 致使 H 原子和 Zr 原子之间形成了离子键; Zr(0001)/H₂ 体系中 H 原子的 1s 轨道和 Zr 原子的 5s、4d 轨道出现杂化, 这种杂化导致了 H 原子和表层 Zr 原子的共价结合。因此, H₂ 分子解离吸附后 H 原子与

表层 Zr 原子间同时存在离子键和共价键。

3) 吸附能随着氢覆盖度的增大而增大。氢覆盖度增大到 4/5 ML 时, 解离吸附的氢原子不仅会在 Zr(0001) 面吸附, 也会吸附到亚表面, 并很可能扩散到体相。

参考文献 References

- [1] Jing Huaiyu(景怀宇), Qin Guangrong(秦光荣), Kang Zhijun(康志君) *et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2002, 26(4): 307
- [2] Yoon Y J, Kim K W, Baika H K *et al. Thin Solid Films*[J], 1999, 350(1-2): 138
- [3] Yan Pan(颜攀), Han Xingbo(韩兴博), Leng Haiyan(冷海燕) *et al. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology(真空科学与技术学报)*[J], 2018, 38(8): 650
- [4] Chi Yudi(迟煜頔), Tan Ping(谈萍), Jing Peng(荆鹏) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2009, 23(5): 48
- [5] Chen Wu(陈雾), Zhang Hengquan(张恒泉), Ye Xiaofeng(叶晓凤) *et al. Nuclear Power Engineering(核动力工程)*[J], 2020, 41(2): 22
- [6] Yu Yangxin. *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2014, 6(18): 16 267
- [7] Udagawa Y, Yamaguchi M, Abe H *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(11): 3927
- [8] Domain C, Besson R, Legris A. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(13): 3513
- [9] Holliger L, Legris A, Besson R. *Physical Review B*[J], 2009, 80(9): 94 111
- [10] Vanderbilt D. *Physical Review B*[J], 1990, 41(11): 7892
- [11] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Physical Review Letters*[J], 1996, 77(18): 3865
- [12] Monkhorst H J, Pack J D. *Physical Review B*[J], 1976, 13(12): 5188
- [13] Fischer T H, Almlöf J. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1992, 96(24): 9768
- [14] Zhu W H, Wang R S, Shu G Q *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2010, 114(50): 22 361
- [15] Sikka S K, Vohra Y K, Chidambaram R. *Progress in Materials Science*[J], 1982, 27(3-4): 245
- [16] Neugebauer J, Scheffler M. *Physical Review B*[J], 1992, 46(24): 16 067

- [17] Zhang P, Wang S X, Zhao J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 418(1-3): 159
- [18] Chen Yuhong(陈玉红), Lv Xiaoxia(吕晓霞), Du Rui(杜 瑞) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(8): 1638
- [19] Meng Daqiao(蒙大桥), Luo Wenhua(罗文华), Li Gan(李 赣) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2009, 58(12): 8224
- [20] Zhang P, Wang S X, Zhao J *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2013, 113: 13 706
- [21] Zhang P, Wang B T, He C H *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2011, 50(12): 3297
- [22] Mulliken R S. *The Journal of Chemical Physics*[J], 1955, 23(12): 1833
- [23] Ivey D G, Northwood D O. *Materials Science and Technology* [J], 1985, 1(8): 600
- [24] Chen M, Qin W, Hu Y X *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2021, 34(4): 514
- [25] Shen X J, Chen J, Sun Y M *et al.* *Surface Science*[J], 2016, 654: 48

First-Principles Study of Hydrogen Absorption on Zr(0001) Surface

Song Yi, Feng Yan, Cheng Yongjun, Pei Xiaoqiang, Feng Tianyou, Dong Meng, Wei Ningfei, Qiu Yuntao
(Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The adsorption of H₂ on Zr(0001) crystal surface was studied by the first-principles plane wave pseudopotential method within the density functional theory. By calculating the preferred adsorption sites, adsorption energy and electronic structure of Z(0001)/H₂ system, the microscopic mechanism for adsorption of H₂ on Zr(0001) surface was clarified. The results show that the favourable adsorption position of H₂ on Zr(0001) surface is the fcc site and its adsorption energy is 0.899 eV belonging to a strong chemical adsorption, and the two H atoms dissociated from H₂ molecules are finally stably adsorbed at the hollow and fcc sites on the surface of Zr(0001). There is a large amount of charge transfer between the adsorbed H atom and Zr (0001) surface, which results in the formation of ionic bond between H and Zr atom, and the typical covalent bonds between H and surface Zr form through the orbital hybridization of H 1s and Zr 5s, 4d. As a result, one can see that the chemical bonding between the H atom and the surface Zr atom is a characteristic mixture of the ionic and covalent bonding. In addition, the adsorption energy gradually increases with the increase of coverage. When the coverage increases to 4/5 ML, half of H atoms after the dissociation of H₂ are adsorbed on the subsurface of Zr(0001).

Key words: first-principles; Zr(0001) surface; hydrogen adsorption; stable adsorption configuration; electronic structure

Corresponding author: Feng Yan, Ph. D., Professor, Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, P. R. China, Tel: 0086-931-86231117, E-mail: 13893672696@139.com