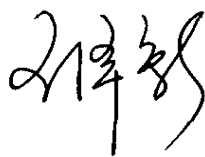


独 创 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得_____（注：如没有其他需要特别声明的，本栏可空）或其他教育机构的学位或证书使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 韩玲利

导师签字：

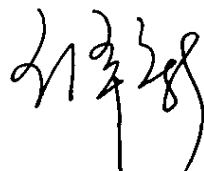


学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权学校可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 韩玲利

导师签字：



签字日期：2005年4月12日

签字日期：2005年4月12日

原子、分子在金属表面吸附、扩散的理论研究

(中文摘要)

原子、分子同金属表面的相互作用是多相催化，气体腐蚀以及晶体生长等领域研究中的一个重要课题。尤其是近年来，随着化学工业中异相催化的迅猛发展，气-固表面相互作用动力学更引起化学家和物理学家的极大兴趣。本论文选取了一些具有典型意义的原子和双原子分子通过 5-参数 Morse 势和改进推广的 LEPS 势方法研究了原子、分子在过渡金属平坦和缺陷表面的吸附扩散的动力学行为。本论文的内容简述如下：

第一章简要介绍了气固表面相互作用的研究意义、研究现状、研究方法，并详细介绍了本论文研究所要用到的基本理论方法和表面簇合物模型。

第二章应用 5-参数 Morse 势（简称 5-MP）方法研究了氧原子在 Mo、W 两种 BCC 金属表面的吸附和扩散。

第三章再次应用 5-MP 方法深入研究了 H-Pd(311)体系，并利用改进推广的 LEPS 势方法研究了氧分子在 Cu 表面的吸附解离特性。

本论文的主要成果：

1. 应用 5-MP 系统地研究了 O 原子在 Mo 低指数表面及 (211) 高指数表面的吸附和振动。对 O-Mo (110) 体系，氧的吸附位问题一直是各种实验方法争论的焦点，本文的理论计算结果显示氧原子在低覆盖度下优先占据三重位，同时，本文排除了优先吸附于长桥位的可能性。Mo (211) 表面是一个有着皱褶-沟槽结构 (ridge-and-trough structure) 的开放表面，与别的台阶面相比，此台阶面台阶非常短。氧在该表面的吸附较为复杂，至今氧的吸附位仍未确定。本文的计算结果显示在零覆盖度下，该体系存在两种稳定吸附位膺式三重位 H_3 和长桥位，但是由于位密度和空间掩蔽效应的影响，本文推测在实际的吸附过程中，氧原子趋向于占据三重位。本文的研究对实验上存在的疑问提供了很好的解答。【本文已发表在《化学学报》2004, Vol.62, 1397-1404】

2. 氧原子在 W 表面吸附的实验研究较多，但是氧的吸附位问题仍然存在着较大的分歧，而该体系的理论研究很少。由于 Mo, W 两种金属同为 BCC 品格，因此我们在研究了 O-Mo 体系之后，再次采用 5-MP 对 O 原子在 W 低指数表面及(211)高指数面上的吸附和振动进行了系统地研究。对 O-W (110) 体系我们的研究结果支持氧优先吸附在三重位，随着覆盖度增加长桥位才会被占据。对 O-W (211) 体系，对比 O 在 Mo(211) 表面三重位的垂直和平行振动频率($\perp 76.7$ meV, $// 57$ meV)，结合本文的计算结果，我们

认为 EELS 实验将观察到的 82 和 52 meV 的谱峰分别推测为 LB 和 SB 位吸附的振动频率是不准确的。82 和 52 meV 应为吸附态 H₃ 和 LB 的垂直和平行振动频率。又由于两种吸附态的振动频率很接近，实验上很难分辨，因此，氧原子在 W(211)表面吸附可能存在于 H₃ 和 LB 两种吸附态。与 Mo 相似，由于位密度和空间掩蔽效应的影响，我们仍然推测在实际的吸附过程中，氧原子趋向于占据三重位。

【本文已投稿《催化学报》现处审理中】

3. 以前我们曾对 H-Pd (311) 体系做过研究，由于当时仅仅研究了 H 在 Pd(311) 表面 (topmost) 以上部分的吸附情况，故认为由于临近吸附位之间的竞争，四重吸附位被湮灭，成为三重吸附位之间的扩散通道。最近，我们做了进一步的研究发现，H 原子在四重位存在吸附态，只是该态位于表面 (topmost) 以下。同时，我们还发现了子表面 (subsurface) 吸附态，分别为四面体和八面体子表面态。我们的理论结果达到了与实验惊人的吻合！再者我们还获得了子表面态相应的振动频率，这样有助于人们对氢原子在此表面吸附和扩散机制的进一步了解。

【本文已发表在 J. Phys. Chem. B 2004, Vol.108, 20160—20163】

4. 应用 5-MP 构造推广的 LEPS 势对 O₂-Cu 分子体系进行了系统、全面的研究，分别获得了 O₂ 分子在 Cu 的三个低指数面 (100), (110) 和 (111) 上的吸附几何、结合能和振动频率等临界点性质。在本文中我们再次应用表面分子解离限和晶面解离距的概念分析了三个低指数面上的解离机理。同时，我们推测 O₂ 在金属表面吸附几何可能与金属的晶格常数有一定的关系。

【本文已发表在 J. Phys. Chem. B 2005, Vol.109, 5739—5745】

关键词：原子，分子，吸附，扩散，5-MP, LEPS 势

分类号：O641.4

Abstract

The interaction between atoms, molecules and metallic surfaces is an important research topic in the field of heterogeneous catalysis, gas erosion and crystal growth. Especially, The dynamics of the gas-surface interaction has been paid more attention to by physical scientists and chemists during the past decades with the rapid development of the chemical industry. Some representative atoms and molecules are selected to study the kinetic behavior of adsorption and diffusion on the flat and defective surfaces by employing five-parameter Morse potential and improved extended LEPS potential in this dissertation. The main contents of this work are as follows:

Chapter 1: the significance, status in quo and methods of the investigation in gas-solid surfaces interaction are expatiated. On the other hand the theory methods and cluster modes used in this work are introduced in detail.

Chapter 2: we study the adsorption and diffusion of O atom on Mo and W surfaces that belong to BCC lattice by using 5-parameter Morse potential (5-MP) method.

Chapter 3: we make a further study for H-Pd (311) system by 5-MP again and investigate the characteristic of adsorption and dissociation for oxygen molecules on Cu surfaces by extended LEPS method.

The main production of this paper:

1. The adsorption and diffusion of O on Mo low index surface and Mo (211) high index surface were investigated with 5-MP in detail. On Mo (110) surface, the adsorption sites of O atoms were always the focus among the experimental methods. Our calculated results showed that O atom located in quasi-3-fold site (H_3) at low coverage. We also excluded the possibility of O adsorption on long bridge site (LB). Mo (211) is an open surface with ridge-and-trough structure. The step of this surface is much shorter than other step surfaces. Our calculated results showed that there were two stable adsorption sites (H_3 and LB), but we speculated O atom tended to occupy quasi-3-fold site in the actual adsorption process because of the influence of site density and space screen effect. [Acta Chim Sini. Vol.62, 1397-1404.]

2. About the system of O/W, experimental scientists have made plenty of investigations about the ascertainment of adsorption states, but large divarication exists between them.

Furthermore, the theoretical investigations are rare. We studied the adsorption and diffusion of O on W low index surfaces and (211) high index surface with 5-MP again after the study of O-Mo system since Mo and W both belong to BCC lattice. On W (110), O atom adsorbed preferentially on pseudo-3-fold site; with the coverage increasing, LB sites were also occupied. On W (211) surface, our calculated results showed that the peaks at 82 and 52 meV were the parallel and perpendicular vibration frequencies of adsorption states (H_3 and LB). However, the two-adsorption states were very similar and difficultly distinguished in experiments. So, there are two possible adsorption states on O/W (211) system. But we also speculated O atom tended to occupy quasi-3-fold site in the actual adsorption process because of the influence of site density and space screen effect. [this paper has been submitted to Chin J. Cata.]

3. Beforetime, we studied the adsorption for hydrogen atom on Pd (311) above the topmost layer, and did not find fourfold hollow site and subsurface sites. Recently, we present a further study on the H/Pd (311) system using 5-MP method again. And we found not only fourfold adsorption site, which was below the topmost layer, but also subsurface sites. They are the tetrahedral state and the octahedral state. Our theory is in good agreement with experiments. Meanwhile, we obtained the corresponding frequencies of subsurface sites, and our study maybe help to comprehend the adsorption and diffusion mechanism of H on this surface about surface scientists. [J. Phys. Chem. B 2004, Vol.108, 20160-20163]

4. We investigate the mechanism of the O_2 adsorption and dissociation on the Cu low-index surfaces using the extended LEPS constructed by 5-MP on the basis of the investigation of the atomic system of O-Cu. All critical characteristics of the system, such as adsorption geometry, binding energy, eigenvalues for vibration, etc. are obtained. In this paper we use the conceptions of the molecular dissociation limit and the surface dissociation distance to analyze the dissociation mechanism of the O_2 on the low-index surfaces, again. And we guess that the adsorption geometry of O_2 on the metal surfaces is possible to relate to the lattice constant of metals. [J. Phys. Chem. B 2005, Vol.109, 5739-5745]

Keywords: atom, molecule, adsorption, diffusion, 5-MP, LEPS potential.

Classifying NO.: O641. 4

第一章 气—固表面相互作用体系研究方法

摘要：简述了气体—表面相互作用体系研究的意义、现状、方法及存在的问题和对未来的展望。然后重点介绍了对于气体—表面相互作用体系的研究方法。对研究方法从实验和理论不同的角度进行了梳理式的回顾；并详细介绍了本文研究所运用的理论方法。包括研究气态原子与金属晶体表面相互作用的 5 参数 Morse 势（简称 5-MP）方法；气态双原子分子与金属晶体表面相互作用改进的推广的 LEPS 势方法

关键词：5—参数 Morse 势，LEPS 势，吸附，扩散

第一节 概述

一、研究方法及现状

气-固表面催化反应总是人们研究的热点课题. 尤其是近年来, 随着工业科学技术的不断发展, 催化剂的应用越来越广泛, 选择一种性能优良的催化剂, 在化工生产中的作用越来越重要。据统计, 现代燃料工业和化学生产的 80%以上采用催化过程^[1]。在新材料的开发中, 催化剂也已崭露头角, 除了得到广泛应用的聚乙烯、聚丙烯等塑料的合成离不开催化剂之外, 一些性能优良的新型工程塑料的问世也必须依赖于催化剂。随着生活水平的提高, 人们更加关注延年益寿问题, 因而保护好我们的生活环境已成为当务之急。而催化剂在三废处理中更扮演了一个神秘的角色。

随着表面光谱测量技术的发展, 人们已经能够对固体进行表征, 从微观上观测催化剂的表面结构、表面组成等信息。实验技术提供了大量的有关原子、分子在固体表面的吸附能、吸附几何、化学键、振动频率等表面态信息。然而由于技术本身的限制, 这些研究通常是在不同条件下进行, 得到的只是片段信息, 况且有的结果无论在实验上还是在理论上都有争议。关于粒子在缺陷表面上吸附扩散动力学行为的实验信息仅有点滴报道。要想获得较全面的动力学信息, 单纯依靠传统的实验科学经常是困难重重。开展这方面的理论工作是必需的。对于理论研究者来说, 最感兴趣的问题主要有两方面, 一是表面催化反应的微观动力学机理, 二是表面催化活性中心的各种信息。一般说, 只有催化剂的局部位置才能产生活性, 称作活性中心或活性部位 (active site), 活性中心可以是原子、原子团、离子、离子缺位等, 形式多种多样。在反应中活性中心的数目和结构往往发生变化。至于影响反应机理和反应速率的微观参数, 如粒子的表面吸附, 表面扩

散，表面活性中心的性质等，如果通过实验获得信息，就更加困难。并且已获得的实验结果有些非常准确而有些信息则还是含糊不清。因此要在原子、分子水平上研究表面催化这种复杂的动力学行为，仅靠传统的实验科学经常是困难重重。而借助于计算机模型模拟来研究催化反应的基本过程确实是一种省时省力省钱的好方法。其理论意义和现实意义显著。随着计算机技术的快速发展，使得计算机模拟成为一种科研手段。

本文构造了合理的表面吸附动力学模型，并采用半经验的 5-参数 Morse 势方法通过计算机模拟来研究气态原子、分子之间以及它们与过渡金属表面相互作用体系。从理论上，我们可以进行精确的量子力学处理，并给出有价值的活性中心特性的理论信息。这样既可以给实验以指导又可以促进实验与理论的互动。

人们对表面微观反应动力学的研究手段包括实验和理论两大类，二者往往相互印证，相互补充。我们的半经验理论方法，首先以实验为依据，同时结合了自身对问题的深入思考和理解，是对传统理论方法的继承和发扬。

二、研究方法

(一) 实验方法

近百年来，由于相邻学科基础理论和技术以及实验方法和检测手段的进展速度很快，化学动力学研究也在飞速前进。目前，直接获得表面信息的基本方法，一般是利用表面探针与表面原子、电子相互作用，从表面反射（或散射）的电子（或离子）、辐射的光子、发射的俄歇（Auger）电子（或二次电子）的产率和能量分布，进行定量测量和分析，从而获得表面原子结构、化学组分及电子态等有关信息。常用的实验测量方法主要有以下几种：

(1) 低能电子衍射法（low energy electron diffraction, LEED），应用 LEED 法研究表面吸附的文献很多^[2-7]。低能电子衍射法主要用来研究晶体的表面重构、表面弛豫及表面吸附态等。

(2) 电子能量损失谱（Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS）^[8-23]，主要是较低能量的电子能量损失谱，利用它可以研究表面的占有态、表面活性位置的特性以及被吸附物质在表面的几何构型、振动频率等信息。

(3) 表面延伸 X-射线吸收精细结构（surface extended X-ray absorption fine structure, SEXAFS）^[24-27]与临近边界 X-射线吸收精细结构（Near Edge X-ray absorption fine structure,

NEXAFS)^[28-29]主要用于研究表面吸附质的几何构型, 吸附高度等信息。

(4) 其它常用的实验方法:

高分辨率电子能量损失谱 (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, HREELS); 红外光谱 (IR); X 光光电子能谱 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS); 紫外光电子能谱 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS); 俄歇电子能谱 (Auger Electron Spectroscopy, AES); 场致发射显微镜 (Field Emission Microscope, FEM); 场致离子显微镜 (Field Ion Microscope, FIM); 原子力显微镜 (AFM); 隧道扫描显微镜 (STM) 等等。其中 AFM、STM 技术能够在原子水平上探测表面信息, 大大提高了人们对表面现象的认识水平。

通过这些测量手段, 人们获得了大量关于气态原子、分子在金属表面吸附的信息。但这些实验获取的信息都是一些片段的信息, 必须进行理论研究才能对这些片段信息进行分析、综合、抽象概括, 进而把握问题的本质。

(二) 理论计算方法

(1) 量子化学理论计算

量子化学理论计算方法以从头算 (ab initio) 的系列方法为代表, 如 Hartree-Fock 自洽场法 (Hartree-Fock self-consistent field, HF-SCF)^[30-31], MP 方法、密度函数法 (Density Functional Theory, DFT)^[32-34]、忽略双电子微分重叠 (NDDO)、全略微分重叠 (CNDO)^[35]、推广的休克尔分子轨道法 (EHMO)^[36]、有效介质法、离散变分 X_α (SCC-DV- X_α) 法^[37]等, 其中, 一些 DFT 方法有时可以获得较好的接近实验的结果。但用从头算计算表面吸附体系, 由于在计算中不能选用足够数目的粒子, 不能完整地描述平坦的固体表面和台阶缺陷表面, 对稍微复杂的体系由于计算量大, 函数形式复杂, 很难处理, 从而很难深入地研究吸附和表面解离扩散等问题。

(2) 半经验的理论计算

对于气-固表面催化体系的理论研究, 半经验的方法更方便有效一些。半经验方法的优势在于它能够简单而又比较正确地模拟实验事实, 补充某些实验难以确定的细节。对于气态双原子分子的相互作用势, 其势能函数一般以经验公式的形式给出, 常用的是 Morse 势, Lennard-Jone 势, 以及 Rydberg 势函数等。对于气态分子和表面相互作用的半经验理论常见的有: 推广的 LEPS 势、键级守恒方法 (BEBO) 等。目前国际上广

泛采用的处理双原子分子和金属平坦表面相互作用的推广的 LEPS 势是 McCreery^[38-40] 等早期提出的方法，这种双原子-固体表面相互作用体系的动力学处理方法一直沿用至今，没有多少改善。现在看来 McCreery 的方法有几点不足之处：第一，该方法只能处理周期性平坦表面，但是真实的固体催化剂簇合物表面不是平坦表面，而是结构复杂的缺陷表面，而且正是这些簇合物的缺陷表面形成了吸附质表面吸附、扩散及表面反应的活性中心；第二，该方法处理同一种金属固体的不同表面体系时，势函数中的半经验参数选取是不同的，这使人们对该方法的正确性产生了怀疑；第三，该方法推广到三原子体系时很难处理；因此很少被采用。一直以来，人们都非常渴望获得一种构造多体相互作用解析势函数的方法，希望该解析势函数物理意义明确，构造简单，不但可以研究气态多原子分子，重要的是，该方法还可以较容易地扩展到多原子分子和金属表面相互作用体系的研究中，如此，人们就可以在原子分子的水平上研究表面催化反应的动力学问题。但到目前为止，该项研究工作尚未获得突破性的进展。当今国内外的主要停留在气态三原子分子体系解析势的研究。

我们在推广的 LEPS 势基础上提出了一种半经验理论方法：5 参数 Morse 势 (5-MP)^[41-43] 来处理原子与表面的相互作用。由于我们的方法是用一组参数同时拟合吸附原子在同一种过渡金属的三个低指数表面的吸附构型，因而，所优选的参数不受表面结构的限制，不仅可以应用到平坦表面，也可应用到缺陷表面。与此同时，我们用 5 参数 Morse 势代替了 McCreery 提出的推广的 LEPS 方法中的原子与表面间相互作用的对势，再用一组 sato 参数拟合吸附双原子分子在同一种过渡金属三个低指数表面的吸附构型，这样得到的推广的 LEPS 方法也具备了与表面结构无关的特点，也可用来处理台阶缺陷表面。我们采用这种方法已经成功地研究了许多的吸附体系，且预测了一些实验上没有获得的重要信息。我们相信，我们的工作能对表面科学的研究进展起一定的促进作用。

第二节 气态原子分子表面相互作用的计算方法

十几年来, 本实验组一直从事原子, 分子与过渡金属表面相互作用体系的研究, 至今我们已经获得了大量成功的算例^[41-50]。我们应用 5 参数 Morse 势 (5-MP) 已对 H, C, O, S, N 原子在 Ni, Cu, Pt, Ru 等金属表面的吸附和扩散做过研究, 所获得的临界点性质与实验结果符合很好。

1-2.1. 计算方法 5-MP

首先, 假设金属表面原子簇合物是冻结的, 即采用表面冻结近似。坐标为 \vec{R} 的吸附原子与金属表面簇合物中第 i 个原子的对势采用 Morse 势的形式, 即

$$U_i(\vec{R}) = D_i \{ \exp[-2\beta(R_i - R_0)] - 2 \exp[-\beta(R_i - R_0)] \} \quad (1)$$

其中, R_i 为坐标为 \vec{R} 的吸附原子和金属表面簇合物中第 i 个原子 (坐标为 \vec{r}_i) 之间的距离, 即 $R_i = |\vec{R} - \vec{r}_i|$ 。 β 和 R_0 为振动和平衡距离参数, D_i 为结合能, 可表示为

$$D_i = D \left(\frac{h_i + Q_1}{R_i + Q_2} \right) \quad (2)$$

式②中的 h_i 为吸附原子与第 i 个簇合物原子所在平面的法向距离, D 为结合能参数, Q_1 和 Q_2 为能量均分参数。

当吸附原子与 n 个金属原子构成的表面簇合物之间的相互作用势采用对势和的形式时, 可以表示为

$$V(\vec{R}) = \sum_{i=1}^n U_i(\vec{R}) \quad (3)$$

这样构成的相互作用势 $V(\vec{R})$ 只有 5 个参数, 即 D , β , R_0 , Q_1 和 Q_2 。我们称③式为吸附原子与金属表面相互作用的 5 参数 Morse 势, 简称为 5-MP。从③式可见, 我们用简单的几何处理体现了 d 电子的方向性, 用以部分的考虑多体相互作用的影响。很明显, 5-MP 与表面簇合物的结构有关。

在簇合物表面运动的氧原子具有三个自由度。公式③中, 势函数 $V(R)$ 给出一个四维超曲面, 其二阶导数构成 3×3 维 Hessian 矩阵, 因而该势能面存在四类临界点。我们应用 Hessian 矩阵负本征值的个数 λ 来表征临界点的性质。 $\lambda = 0$ 的临界点为极小点, 对

应于表面吸附态； $\lambda=1$ 的临界点为鞍点，对应于表面扩散过渡态； $\lambda=2$ 和 $\lambda=3$ 的临界点为极大点， $\lambda=2$ 的临界点对应于表面扩散极大点（簇合物表面 $\lambda=3$ 的情况不存在）。也就是说，我们的计算能够直接给出吸附原子在簇合物表面的吸附态、过渡态等信息。此外，Hessian 矩阵的本征值与吸附原子的表面振动频率对应，吸附几何也有吸附态信息获得。一般地，我们定义表面为高度零点。

在我们的计算中，不同的参数将得出不同的结果。经过反复的优化，如果一组参数能够很好得重现相关的实验信息，我们就认为这组参数是品优的。由此可见，我们的计算与实验结果密切相关。然而，一些实验上由于实验本身的限制、时间或者其它一些说不清楚的原因不能提供的一些性质，却可以从我们的计算得到。从这一点上来看，我们的计算反过来又能为实验提供有益的信息。

整个计算过程中，关键的步骤是如何调试参数。应用搜集到的实验数据，我们在三个低指数面(100)，(111)和(110)上同时进行参数调节。这样得到的优化参数将同时适用于这三个单晶低指数面。而对于由这三个低指数面(100)，(111)和(110)构造成的台阶面如(211)及(311)等也是适用的。也就是说，这一优化参数具有与表面结构无关的特性。吸附原子在金属晶体表面的吸附性质包括吸附位、吸附几何、结合能和振动本征值等都可通过我们的理论来获得。这样，由优选的参数构造的势函数 $V(\bar{R})$ 对于原子在(100)，(111)和(110)低指数面吸附体系是适用的，对于由这三个低指数面(100)，(111)和(110)构造成的台阶面也是适用的。换句话说，势函数 $V(\bar{R})$ 在五参数拟合并固定后，具有了与表面结构的无关性。

所以我们称 $V(\bar{R})$ 为吸附原子与金属表面簇合物相互作用与表面结构无关的五参数 Morse 势，简称 5-MP。五个可调参数为 D ， β ， R_0 ， Q_1 ， Q_2 。实质上，5-MP 是原子在表面簇合物吸附的对势。5-MP 的主要特点是五个参数与表面结构的无关性。我们曾经应用同一套优选参数成功拟合出三个低指数面(100)，(111)和(110)以及由这三个低指数面构成的台阶面的实验数据。这表明，我们可以较容易地对吸附原子与三个低指数表面吸附体系进行同时处理。而且，由三个低指数面(100)，(111)和(110)所构成的台阶面吸附体系的计算也较易完成。

对于 BCC、FCC 型晶格的金属(当然，其他类型的金属也是可以处理的，只是本文以 BCC 和 FCC 晶格的金属为主要研究对象)，如果我们能够应用从三个低指数面(100)，

(111) 和 (110) 获得的片段的表面吸附的实验数据, 同时拟合优选 5 个参数, 这样获得的 5-MP 不但可以研究吸附原子在三个低指数面 (100), (111) 和 (110) 的吸附性质, 而且可以研究由这三个低指数面构成的台阶面的原子吸附性质。

1-2. 2. 推广的 LEPS 势方法

McCreery and Wolken^[38-40]等人提出的推广的 LEPS 势方法, 是人们非常熟悉的和常用的处理双原子与表面相互作用势的方法。从数学物理上分析, 由价键理论演化而来的推广的 LEPS 势其实是个组装势函数, 其可以通过双原子分子的对势和 2 个原子—表面对势组装而成。双原子分子对势一般从光谱数据获得, 而原子与表面簇合物之间的对势则需要特殊构造, 后者正是推广的 LEPS 势方法最精彩的部分, 可以有多种构造方式。

最常用的构造方法是, 对于不同的单晶面簇合物, 需要使用吸附原子在该面吸附的临界点的试验和计算数据及一些参数, 拟合为原子—表面簇合物相互作用势。但该方法存在一定的不足, 一是这种方法只能处理周期性表面即平坦表面, 但真实的固体催化剂表面往往不是平坦表面, 而是结构复杂的缺陷表面, 恰恰是这些表面缺陷才是吸附质表面吸附扩散以及表面反应的活性部位。二是对于同一种双原子分子在同一金属不同结构的表面簇合物上的吸附体系, 推广的 LEPS 势要用不同的参数来构造, 而且要调节不同的 sato 参数, 因而不能做到相互作用势中所包含的参数与表面结构无关, 其结果的真实性不免令人怀疑。三是 McCreery 的方法在推广到表面三原子分子体系时很难处理, 因此实际上很难推广应用。

前面, 我们介绍了吸附原子与表面簇合物结构无关的 5 参数 Morse 势, 本文就是采用原子和表面簇合物相互作用的 5-MP 势作为原子与表面簇合物之间的对势来组装推广的 LEPS 势。

(1) 5-MP 势

5-MP 势在前面已做了详细介绍, 在这里仅简述如下。先假设表面簇合物冻结, 坐标为 \bar{R} 的吸附原子与表面簇合物相互作用的 5-MP 势可表示为

$$U(\bar{R}) = D \sum_{i=1}^{cluster} \left(\frac{h_i + Q_i}{R_i + Q_i} \right) \{ \exp[-2\beta(R_i - R_0)] - 2 \exp[-\beta(R_i - R_0)] \} \quad (4)$$

上式求和遍及表面簇合物的每个原子。其中, 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。势函数 $U(\bar{R})$ 只有 5 个可调参数为 D 、 β 、 R_0 、 Q_1 和 Q_2 。5 参数确定的 5-MP 势的特点具有和簇合物无关的特性, 既可以适用于低指数表面吸附体系, 又适用于由低指数面构成的台阶面吸附体系。

(2) 用 5-MP 势组装推广的 LEPS 势

5-MP 势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。这样很容易获得反键对势表示为:

$$U^+(\bar{R}) = D^* \sum_{i=1}^{cluster} \left(\frac{h_i + Q_1}{R_i + Q_2} \right) \{ \exp[-2\beta(R_i - R_0)] + 2 \exp[-\beta(R_i - R_0)] \} \quad (5)$$

其中, 结合能 $D^* = 0.5D \frac{(1-\Delta)}{(1+\Delta)}$, Δ 为 *sato* 参数。通过成键对势 $U(\bar{R})$ 和反键对势 $U^+(\bar{R})$

进而获得库仑积分 J 和交换积分 K , 从而获得推广的 LEPS 势为

$$E = J_{AH} + J_{AM} + J_{BM} + [K_{AH}^2 + (K_{AM} + K_{BM})^2 - K_{AH}(K_{AM} + K_{BM})]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

其中, J_{AH} 和 K_{AH} 为双原子分子的库仑积分和交换积分, J_{iM} 和 K_{iM} 是原子与表面簇合物的库仑积分和交换积分 ($i = A, B$)。当我们同时用三个低指数面 (100)、(111)、(110) 的实验信息优选同一组 *sato* 参数时, 很明显, 这样构造的推广的 LEPS 势, 也具有与表面簇合物结构无关的特性。即不但适用于三个低指数面吸附体系, 而且适用于台阶面吸附体系。

本文计算通常以簇合物表面层原子顶位为坐标的零点, x 轴和 y 轴分别取晶轴方向, 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。双原子分子在表面上运动具有 6 个自由度, 坐标有多种定义。在本文中, 我们取双原子分子的质心为格子坐标, 用于分子在簇合物表面的定位。而分子取极坐标, 其中 θ 为双原子分子轴与 z 轴的夹角, φ 代表双原子分子轴与 x 轴的夹角。因此体系势函数 $E(x, y, z, r, \theta, \varphi)$ 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 Hessian 矩阵。本文用 Hessian 矩阵负本征值的个数 λ 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, $\lambda = 1$ 的临界点对应着体系的过渡态, 这是我们最关心的临界点。体系存在两

种 $\lambda=0$ 的稳定态：一是分子的表面吸附态，二是分子解离的原子吸附态。对于分子吸附体系，存在两种 $\lambda=1$ 的过渡态。负本征值出现在分子的质心坐标处的临界点，形成分子的扩散过渡态。若负本征值出现在分子极坐标处的临界点，统称为分子的构型过渡态。其中只有负本征值出现在分子极坐标的键长处临界点，才是分子的解离过渡态。在此我们主要研究分子的吸附和解离，所以只关心 $\lambda=0$ 和 $\lambda=1$ 的态。

采用 5-MP 构造推广的 LEPS 势，我们研究过 CO-Ni^[51], O₂-Pd^[52], O₂-Cu^[53] 等体系，并获得了较好的结果。

第三节 表面簇合物模型

构造原子簇模拟金属表面时，必须考虑到原子在表面的各个不等价吸附位既要具有局部点群对称性，还应满足表面点阵的平移对称性。同时，表面簇合物的大小也要保证在计算中不产生边界效应。因此，考虑到表面晶胞的平移对称性和局部点群对称性及吸附原子的边界效应，我们在模拟金属表面簇合物的三个低指数单晶平面时，一般至少取 5 层原子，每层原子至少取 6 行×6 列来构造。也就是说，每个表面簇合物大约需要 300 个原子来模拟。这样，计算时精度可达 10^{-6} 。

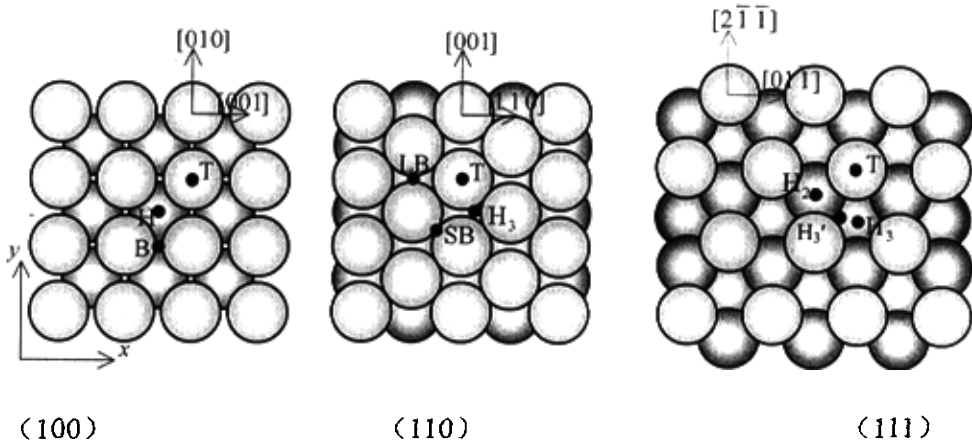


图 1-3.1 BCC 型(100)、(110)、(111)低指数面及吸附位示意图

○：金属原子 ●：吸附位

图 1-3.1 给出了 BCC 型金属 3 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。其中，T 表示原子的顶位吸附位，B 表示桥位吸附位，H 表示洞位吸附位。在 (110) 面上，短桥位用 SB 表示，长桥位用 LB 表示，三重位用 H_3 表示。在 (111) 面上，用 H_2 代表二层三重洞位， H_3 代表三层三重洞位， H_3' 代表膺式三重位，在 1 个单元晶胞内存在 3 个等价的膺式三重位。对 (100) 面，计算时取 [010] 晶轴方向为 x 轴，[001] 为 y 轴；对 (110) 面，计算时取 [001] 晶轴方向为 x 轴， $[\bar{1}10]$ 为 y 轴；对 (111) 面，计算时取 $[2\bar{1}\bar{1}]$ 晶轴方向为 x 轴， $[0\bar{1}\bar{1}]$ 为 y 轴。Z 均为距表面的高度，坐标原点也均取在表面顶位原子中心。

由于氧在 BCC 金属表面吸附时，常常诱导 (100) 面发生缺行重构，因此我们在计

算中也模拟了(100)缺行重构表面，同时，我们也模拟了(211)高指数表面。图 1-3.2 给出了(100)缺行重构和开放的(211)表面晶格示意图和表面吸附位示意图。在(100)缺行重构表面上，顶位记为 T，洞位记为 H，膺式三重位记为 H_3 ，一层桥位记为 B1，二层桥位记为 B2；对于(211)表面，我们查阅的文献中曾定义过 BCC(211)面的表面吸附位，但是他们的定义是很不规范的，比如他们将沿 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 方向的第一层相邻两原子和第二层相邻两原子之间的吸附位均定义为短桥位(SB)，很显然这两个吸附位是不等价的。在这里，我们重新定义了 BCC(211)面上的各个不等价吸附位。由于 BCC(211)表面结构类似 FCC 的(110)面，只是表面晶胞中的第二层原子并没有在晶胞中心，而是沿 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 方向稍微偏离中心位置。所以可以沿用 FCC(110)面来定义表面位。将顶位记为 T，短桥位记为 SB，长桥位记为 LB，洞位记为 H，膺式三重位记为 H_3 。又因为(211)表面晶胞的局部对称性较差，本文中每层面至少取 10 行 \times 10 列原子来构造，固定取了 8 层原子模拟表面簇合物。计算时取 $[0\bar{1}1]$ 晶轴方向为 x 轴， $[1\bar{1}\bar{1}]$ 为 y 轴， z 为距表面的高度，坐标原点取在表面顶位原子中心。

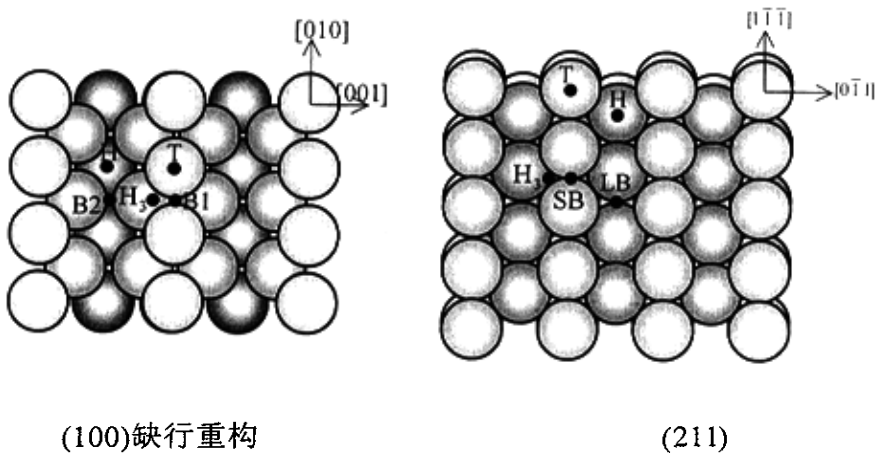


图 1-3.2 (100) 缺行重构表面，(211)高指数表面及吸附位示意图

○：金属原子 ●：吸附位

参考文献

1. 周祖康, 顾惕人, 马季铭, *胶体化学基础* 北京大学出版社 1985.
2. Germer L H, May J W. *Surf. Sci.* **1966**, *4*, 452
3. Bauer E, Engel T, *Surf. Sci.* **1978**, *71*, 695
4. Miki H, Irokawa K, Nitta M, Takeuchi K, Kioka T. *Surf. Sci.* **1999**, *433-435*, 272
5. Street S C, Liu G, Goodman D W. *Surf. Sci.* **1997**, *385*, L971
6. Parkin S R, Zeng H C, Zhou M Y, Mitchell K A R. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 5432
7. Buatier de Mongeot F, Valbusa U, Rocca M. *Surf. Sci.* **1995**, *339*, 291
8. Milles S L, Bernasek S L, Gland J L. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1626.
9. Dinardo N J, Blanchet G B, Plummer E W. *Surf. Sci.* **1984**, *140(1)*, L229
10. Elbe A, Meister G, Goldmann A. *Surf. Sci.* **1997**, *371(2-3)*, 438
11. Kim S H, Stair P C. *Surf. Sci.* **2000**, *457*, L347.
12. Prabhakaran K, Rao C N R. *Surf. Sci.* **1988**, *198*, L307.
13. Wendelken J F. *J Vac Sci Technol A*, **1988**, *6(3)*, 662
14. Stefanov P K, Marinova Ts S. *Surf. Sci.* **1988**, *200(1)*, 26.
15. Kröger J, Lehwald S, Ibach H. *Surf. Sci.* **1998**, *402-404*, 496
16. Kröger J, Lehwald S, Ibach H. *Phys. Rev. B*, **1998**, *58(3)*, 1578.
17. Queeney K T, Chen D A, Friend C M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6945.
18. Mundenar J M, Baddorf A P, Plummer E W, Sneddon L G, Didio P A, Zehner D M. *Surf. Sci.* **1987**, *188*, 15.
19. Valbusa U, Buatier de Mongeot F, Rocca M, Vattuone L. *Vacuum* **1998**, *50*, 445
20. Sasaki T, Goto Y, Tero R, Fukui K, Iwasawa Y. *Surf. Sci.* **2002**, *502-503*, 136.
21. Sueyoshi T, Sasaki T, Iwasawa Y. *Surf. Sci.* **1996**, *365*, 310.
22. Rocca M, Savio L, Vattuone L. *Surf. Sci.* **2002**, *502-503*, 331
23. Savio L, Vattuone L, Rocca M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 6065
24. Aminpirooz S, Schmalz, Becker L, Haase J. *Phys. Rev. B* **1992**, *45(11)*, 6337.
25. Lederer T, Arvanitis D, Comelli G, Tröger L, Baberschke K. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 15390
26. Bader M, Puschmann A, Ocal C, Haase J. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 3273

27. Haase J, Kuhr H J, *Surf. Sci.* **1988**, *203*, L695
28. Guest R J, Hermnäs B, Bennich P, Björneholm O, Nilsson A, Palmer R E, Martensson N. *Surf. Sci.* **1992**, *278*, 239
29. Outka D A, Stöhr I, Jark W, Stevens P, Solomon J, Madix R J. *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 4119
30. Upton T H, Goddard W A. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *42*, 427
31. Martin R L, Hay P J. *Surf. Sci.* **1983**, *130*, L283
32. Xu Y, Mavrikakis M. *Surf. Sci.* **2001**, *494*, 131.
33. Li W X, Stampfl C, Scheffler M. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 075407
34. Cipriani G, Loffreda D, Corso A D, Gironcoli S, Baroni S. *Surf. Sci.* **2002**, *501*, 182
35. Blyholder G. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 3193
36. Fassaert D J M, Avoird A. *Surf. Sci.* **1976**, *55*, 331
37. Rösch N, Menzel D. *Chem. Phys.* **1976**, *13*, 243
38. McCreey J H, Wolken Jr. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2340.
39. McCreey J H, Wolken Jr. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 1310.
40. McCreey J H, Wolken Jr. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2316.
41. 王泽新, 郝策, 张积树, 韩恩山, 陈宗淇, *化学学报*, 1993, *51*, 417
42. Wang Z X, Qiao Q A, Chen Sh G, Zhang W X. *Surf. Sci.* **2002**, *517*, 29
43. Wang Z X, Tian F H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *25*, 6153.
44. Zhang J S, Zhang W X, Wang Z X. *Acta Phys-Chim Sini.* **1996**, *12*, 773.
45. Zhang W X, Qiao Q A, Chen S G, Cai M C, Wang ZX. *Chin. J. Chem.* **2001**, *19(4)*, 325
46. Wang Z X, Jia X F, Tian F H, Chen S G. *Chin. J. Chem.* **2004**, *22*, 151.
47. Wang ZX, Zhang J S, Yu X A, Hao C, Chen S G, Zhou Y Q. *Chin.J.Chem.* **1994**,*52*, 209
48. Wang Z X, Hao C, Zhang F, Zhang W X, Chen Z G. *Acta Phys-Chim. Sini.* **1994**,*10*,121
49. Zhang W X, Qiao Q A, Chen S G, Cai M C, Wang Z X. *Chin. J. Chem.* **2001**, *19*, 325.
50. Han L L, Diao Zh Y, Wang Z X. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20160
51. Z. X. Wang, Q. A. Qiao, S. G. Chen, W. X. Zhang, *Surf. Sci.* **517**, **2002**, 29.
52. Wang, Z. X.; Jia, X. F.; Wang, R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5424.
53. Diao Zh Y, Han L L, Wang Z X, Dong C C. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5739

第二章 氧原子在金属 Mo 及 W 表面吸附和振动的理论研究

第一节 氧原子在 Mo 表面上的吸附和振动

摘要：本文应用原子和表面簇合物相互作用的 5 参数 Morse 势方法（简称 5-MP）对 O-Mo 低指数表面体系及 (211) 高指数面体系进行了系统地研究，并获得了全部临界点特性，如吸附位、吸附几何、结合能、正则振动频率等。计算结果表明：在 Mo (100) 面，O 原子吸附在四重洞位，随着覆盖度增加，(100) 面发生缺行重构，膺式三重位为稳定吸附位；在 Mo (110)、(111) 及 (211) 面，O 原子均趋向于吸附在膺式三重位。

关键词：O-Mo 表面体系，5-MP 势，表面吸附，表面振动，O-Mo(211)体系

1. 研究现状

钼及其氧化物是选择性氧化和加氢脱硫过程最主要的工业催化剂^[1]。人们知道，吸附氧能明显影响过渡金属晶体表面的活性和选择性，精确地确定原子、分子及分子片段的吸附几何等性质是了解晶体活性和选择性的重要一环^[2]。因而，在过去的四十多年里，人们对氧原子在金属钼表面的化学吸附进行了大量的研究。然而对于 O-Mo 单晶表面吸附体系的研究依然存在着一些争论，并且这些研究主要是采用实验手段，理论研究很少。本文从理论方面详细讨论了有关氧原子在 Mo 单晶表面吸附、扩散问题。

Riwan^[3]等利用低能电子衍射(LEED)，俄歇电子能谱(AES)，功函数变化(work function changes)和能量损失谱(EELS)技术对氧原子在 Mo(100)单晶面的吸附情况进行了研究。他们指出，氧原子在 Mo(100)单晶表面吸附，能形成一系列无序及有序表面相。但近期的研究主要集中在对 $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})-R26^\circ 34'$ ^[1,4-6]和 $p(2 \times 1)$ ^[4,5,7,10]结构的研究。Miles^[4]等应用 EELS 技术研究(100)表面发现，低覆盖度下 $\{(\sqrt{5} \times \sqrt{5})-R26^\circ 34', p(2 \times 1)\}$ O/Mo(100)不发生重构，氧原子吸附在四重洞位，在 EELS 谱图上只出现 560cm^{-1} 的损失谱峰，为四重洞位的垂直振动；只有饱和吸附时(100)面才发生重构。Jaeger^[8]和 Ko^[9]也认为低覆盖度下，O/Mo(100)表面不发生重构，氧原子吸附于四重洞位。同时，Jaeger 指出 O-Mo 之间的最短距离为 0.2nm。然而 Kim^[5]等通过 HREELS 实验考察了氧原子在(100)面的吸附构型后，指出 $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})-R26^\circ 34'$ ， $p(2 \times 1)$ 均发生缺行重构(missing-row reconstruction)，氧原子吸附在三重位(three-coordinate site)，也称之为膺式三重位(quasi-threefold site)，并测得 $415-440\text{cm}^{-1}$ ， $550-575\text{cm}^{-1}$ 两类振动频率，他们将其指

派为平行和垂直表面的振动；随着覆盖度的增加（当 $\theta = 1.4\text{ML}$ 时），这两类振动频率增加为 495cm^{-1} 和 595cm^{-1} 。Xu^[1,10]利用隧道扫描显微镜(STM)研究的结果也证实了缺陷重构的存在，并指出氧原子亦吸附于三重位(three-fold site)。

BCC(111)面结构松散，易于转变为更为稳定的结构，因而对 Mo(111)的研究并不多。Lambert^[11]等利用 AES, LEED 和 TDS 研究后，指出氧在 Mo(111)表面存在两种吸附态，一种有较高的吸附热和粘着系数(sticking coefficient)，另一种的吸附热和粘着系数则较低。Anrinova^[12]等应用 AES, LEED, XPS 和 UPS 技术研究 O/Mo(111)体系，认为氧原子在(111)面形成无序吸附，表面也未发生重构。Stefanov^[13]等通过 HREELS 考察了 300K 时，氧原子在(111)面上的吸附情况，他们发现，氧原子吸附在膺式三重位，同时观测到 407cm^{-1} , 616cm^{-1} 两个振动频率，分别对应于平行振动和垂直振动模式。为了进一步确定实验结果的正确性，他们又采用最近邻中心力近似方法(nearest-neighbour central-force approximation)，对氧原子可能占据的各个吸附位的振动频率进行了理论计算，计算结果：膺式三重位的平行、垂直振动频率分别为 414cm^{-1} , 612cm^{-1} 。

O/Mo(110) 是研究较多的一个体系。通过包括诸如角度分辨光电子能谱(Angle-resolved photoelectron spectroscopy, APS)^[14]，反射吸收红外光(reflection-absorption infrared spectroscopy, RAIRS)^[19]，隧道扫描显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)^[19]，角度分辨光电子发射(angle-resolved photoemission, ARP)^[20,21]，EELS^[15-17]，AES^[18,22]，LEED^[22,23]等实验技术，人们获得了大量的信息。但是对于氧原子的吸附位问题依然存在着争议。到目前为止人们对于氧原子的吸附结构仍然不是很清楚^[14]。Witt 和 Bauer^[23]认为在室温下， $\Theta = 0.25\text{ML}$ 时，O/Mo(110)形成 $p(2 \times 2)$ 超结构； $\Theta \geq 0.3\text{ML}$ 时，会形成更为复杂的结构。他们还指出，吸附氧原子之间存在着吸引力，氧原子趋向于形成岛状。格子气模型^[24]证实了这一结论。Colaianni^[18]等利用 AES, TDS, HREELS 考察了低温和高温下，氧原子在 Mo(110)表面的吸附情况。在低温(90K)低覆盖度下，HREELS 谱图中只出现 530cm^{-1} 的损失谱峰，他们将其指派为解离的氧原子吸附在二重长桥位(LB)的垂直振动频率。随着覆盖度的增加，氧原子转移到膺式三重位，一直到很高的温度(1400K)氧原子都稳定吸附在三重位。在 HREELS 谱图中可以观测到 395cm^{-1} 和 605cm^{-1} 两类谱峰，分别为氧原子占据膺式三重位的平行和垂直表面的振动频率。Nart^[19]的研究支持了 Colaianni^[18]等的结论。KrÖger^[16]在其文章中写到氧在低覆盖度($\leq 0.25\text{ML}$)低温下吸附，然后在 460K 下退火，形成 $p(2 \times 2)$ 岛结构。在退火前，长桥位和膺式三重位都是优先吸

附位，退火后，氧原子占据长桥位，部分氧原子占据三重位。当覆盖度大于 $p(2 \times 2)$ ，大部分氧原子吸附于三重位，还有部分吸附在长桥位或者近桥位。在实验中观测到 377cm^{-1} , 547cm^{-1} , 602cm^{-1} 三类振动频率，他们将 547cm^{-1} 指派为长桥位或者近桥位的垂直振动频率，将 377cm^{-1} 、 602cm^{-1} 看作三重位的平行和垂直振动频率。然而 Queeney^[17] 却提出 100K~500K 氧原子优先吸附于膺式三重位。

Mo(112)是一个有着皱褶-沟槽结构(ridge-and-trough structure)的开放表面，顶层 Mo 原子沿 $[11\bar{1}]$ 方向形成密堆积原子行^[25,26]。一直以来，由于 O/Mo(112)在甲醇选择性氧化为甲醛过程中的高效催化作用而广受关注^[25-30]。Fukui^[28]等利用 LEED 对氧在 Mo(112)表面的吸附进行了研究。虽然目前氧在 Mo(112)上的稳定吸附位还没有被确定，但是由于 Mo、W 两种金属很相似，通过与 O/W(112)结构的比较，他们推测氧原子占据由两个第一层原子和一个第二层原子构成的膺式三重位，并猜测 O-Mo 键长为 0.21nm。接着 Fukui^[29]等又采用 TPR 技术对上述推测进行了证实。Sasaki^[30]等通过 LEED、HREELS 及 TPD 对氧在 Mo(112)表面的吸附进行了较为全面的研究。结果显示，在 100K 时，离解的氧原子吸附在膺式三重位，长桥位和顶位；300K 退火，顶位吸附消失；600K 时就只有膺式三重位的吸附了。同时，他们测得氧原子吸附在三重位的平行和垂直振动频率分别为 460cm^{-1} 、 620cm^{-1} 。

虽然人们对 O-Mo 体系进行了大量的研究，但主要是实验研究，是在不同的实验条件下进行的，因而只能获得表面吸附微观动力学的片段信息。到目前为止，对 O-Mo 体系系统的理论研究还很罕见。但是如果能够根据上述的片段信息，获得氧原子在 Mo 表面吸附扩散的可信的势函数，人们就可以从理论上系统地研究该吸附体系的微观动力学性质。这样有助于人们获得对表面催化的微观机理进一步的理解。因此，系统的表面吸附研究是非常必要的。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 势）。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。同时 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 O-Cu^[36]、O-Pd^[37]、O-Ni^[38]等低指数面及 O-Cu (211), (410)^[36]、O-Pd (311)^[37]、O-Ni(510), (115)^[38]等台阶面吸附体系，获得了非常好的结果。本文将构造 O-Mo 表面吸附体系的 5-MP 势，同时处理 O-Mo 低指数面和 O-Mo (211)高指

数面吸附体系, 系统地研究该表面吸附体系的微观动力学性质。

2. 表面簇合物模型

金属钼为 BCC 晶格, 晶格常数 $a_0 = 3.1403 \text{ nm}$ 。图 1-3.1 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。图 1-3.2 给出了 Mo(100) 缺行重构和开放的 Mo(211) 表面晶格示意图和表面吸附位示意图。显然, 5-MP 势函数 $U(\vec{R})$ 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。通常用实验探测到的氧在 Mo 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三个低指数面上的吸附性质及动力学特性。本体系优选的 5 参数结果列于表 1 中。5 参数确定的 O-Mo 表面吸附体系 5-MP 势 $U(\vec{R})$ 就具有了和表面簇合物结构无关的性质^[36-38]。

表 1 O-Mo 表面体系 5-参数

体系	D/eV	β / nm^{-1}	R_0 / nm	Q_1 / nm	Q_2 / nm
O-Mo	0.86	24.43	0.194	0.186	0.036

3. 计算结果和讨论

本文用 O-Mo 表面吸附体系 5-MP 势 $U(\vec{R})$ 对 O-Mo 低指数面体系和 O/Mo(211) 高指数面体系进行了系统地研究, 得到了全部临界点特性。O-Mo 低指数表面体系的全部临界点计算结果汇总在表 2 中。其中, N 为氧原子在临界点处与 Mo 原子的最近邻配位数目, E_b 为结合能, f 为氧原子的表面正则振动频率 ($f_{//}$ 和 f_{\perp} 分别为平行振动和垂直振动模式), R_{O-Mo} 是氧原子与邻近配位 Mo 原子的键长, Z_{O-Mo} 为氧原子距表面高度。同时, 本文进行了 (100) 缺行重构及高指数粗糙表面吸附体系 O/Mo(211) 的临界点计算, 其部分临界点结果也列于表 2 中。表 3 给出了本文结果与实验及其它理论结果的比较。下面对本文结果进行讨论。

3.1 O/Mo(100) 体系

(100) 面表面晶胞具有 C_{4v} 局部点群对称性, O-Mo(100) 体系势能超曲面上共存在三类不等价临界点, 分别与表面三类不等价吸附位对应。从表 2 计算结果看, 顶位 T 为 $\lambda = 2$ 的表面扩散极大点, 桥位 B 为 $\lambda = 1$ 的表面扩散过渡态, 四重洞位 H 为 $\lambda = 0$ 的表面吸附态。很明显, 氧原子的表面吸附态为四重洞位的结果支持了 Milles^[4], Jaeger^[8]

和 Ko^[9]等的实验推测结果。吸附态的结合能为 5.24eV 与理论^[31,32]的研究结果相一致。吸附态的吸附几何,如键长 0.2nm 等结果也与实验^[6]的研究结果吻合。

表 2 氧—钼体系临界点性质

O-Mo	吸附位	N	λ	$E_b(eV)$	$f \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		$R_{O-Mo}(nm)$	Z(nm)
					//	\perp		
(100)	H	5	0	5.24	432×2	625	0.2×4, 0.193	0.056
	B	2	1	3.00	581	541	0.19×2	0.133
	T	1	2	1.77		612	0.19	0.19
(100)	H ₃	3	0	3.61	400, 489	585	0.191×2, 0.194	0.0574
缺行重构	H	4	0	5.58	390, 433	620	0.2×4, 0.193	-0.0794
	B1	2	1	2.8	568	531	0.191×2	0.133
	B2	2	1	3.3	574	552	0.189×2	-0.004
(110)	S	2	1	3.05	449	619	0.19×2	0.0409
	H ₃	3	0	4.12	360, 561	593	0.191×2, 0.195	0.126
	LB	4	1	3.95	652	597	0.232×2, 0.188×2	0.13
(111)	SB	2	1	3.33	513	641	0.19×2	0.149
	T	1	2	2.11		654	0.188	0.188
	H ₃ '	4	0	4.77	410, 353	611	0.2×2, 0.195, 0.192	0.026
(211)	S	2	1	3.15	405	642	0.195, 0.189	0.102
	M	3	1	4.5	324	674	0.239×2, 0.196	0.029
	H ₂	3	2	2.87		694	0.247×3	0.108
(211)	H ₃	3	2	4.4		691	0.224×3	0.031
	T	1	2	1.6		595	0.19	0.19
	H ₃	3	0	4.17	486, 433	637	0.191, 0.203, 0.189	0.065
(211)	LB	4	0	4.8	378, 456	608	0.2×2, 0.193, 0.192	0.042
	SB	2	1	2.83	480	607	0.191×2	0.151
	S1	3	1	4.16	487	646	0.19, 0.209, 0.189	0.064
(211)	S2	3	1	3.77	309	675	0.197, 0.237, 0.188	0.076
	T	1	2	1.8		618	0.19	0.19
	H	3	2	3.71		705	0.224×2, 0.187	0.076

O-Mo(100)体系四重吸附态具有 C_{4v} 局部点群对称性。计算获得的 625 cm⁻¹ 垂直表面振动模式属于全对称的不可约表示, 432 cm⁻¹ 平行表面的振动模式为简并的 E 不可约表示。Miles^[4]等的 EELS 实验中, 在谱图上只出现 560cm⁻¹ 的损失谱峰, 他们将其指派为四重洞位的垂直振动; 而 Jaeger^[8]和 Ko^[9]等的实验只确定了氧原子的吸附位并未测得其振动频率。本文获得的垂直表面的振动频率与实验^[4]的结果较为吻合, 同时给出了氧原子平行表面的振动频率等, 从理论上获得了该体系全部的临界点特性。

随着覆盖度的增加 Kim^[5]和 Xu^[1,10]认为(100)表面存在缺行重构, 为此, 本文又模拟

了(100)缺行重构表面，并用同一组参数计算了其临界点性质。我们的计算结果是： $\lambda = 0$ 的膺式三重位 H_3 和第二层原子构成的四重洞位 H 为表面吸附态，桥位 B1 为氧原子在相邻 H_3 位之间的表面扩散过渡态，B2 为氧原子在相邻 H 位之间的表面扩散过渡态；而 S 位为氧原子在 H_3 和 H 位之间的表面扩散过渡态。

表 3 本文结果与文献值比较

O-Mo	体系	实验数据	理论	本文	
$R(\text{nm})$	(100) H	0.20 ^[6]		0.2×4, 0.192	
	(110) H_3	0.166—0.207 ^[14]		0.191×2, 0.195	
	(111) H_3'		0.19 ^[13]	0.2×2, 0.195, 0.192	
	(211) H_3	0.21 ^[28] (猜测)		0.191, 0.203, 0.189	
$Z(\text{nm})$	(110) H_3	0.136 ^[14]		0.126	
f (cm^{-1})	(100) H	⊥ 560 ^[4]		625	
	(100) 缺行重构 H_3	⊥ 620-625 ^[6] 595,550-575 ^[5] 545,580 ^[7] // 450 ^[7] 415-440 ^[5] 495 ^[5,6]		400, 489	
	(110) H_3	⊥ 620 ^[22] 557,602 ^[16] 605 ^[17,22] 605-640 ^[18] // 369,420 ^[22] 377 ^[16] 398 ^[17] 395-435 ^[18]		593 360, 561	
	(110) LB	⊥ 530 ^[18] 519-547 ^[16] 546 ^[18,22] 524 ^[17]		596	
	(111) H_3'	⊥ 616-664 ^[13] // 407-439 ^[13]	612 ^[13] 414 ^[13]	611 410, 353	
	(211) H_3	⊥ 620 ^[30] // 460 ^[30]		637 486, 433	
	$E_b(\text{eV})$	(100) H	5.0-5.46 ^[31] 5.2 ^[32]		5.24

三重位 H_3 可以看作具有畸变的 C_{3v} 局部点群对称性，计算获得的正则振动 585 cm^{-1} 对应着 A_1 不可约表示，即垂直表面的振动模式。简并的 E 不可约表示因畸变而蜕化，劈裂成 400 cm^{-1} ，489 cm^{-1} 两个一维不可约表示 Γ 。四重位 H 具有 C_{4v} 局部点群对称性，正则振动 620 cm^{-1} 为垂直表面振动模式，390 cm^{-1} ，433 cm^{-1} 为平行表面的振动模式。此时的四重洞位 H 是由第二层原子构成的，氧原子吸附时空间位阻较大，而且在单元晶胞内，四重洞位 H 的密度要小于膺式三重位 H_3 ，因此，我们认为吸附时，氧原子优先占据 H_3 位，这与实验^[1,5,10]的研究结果一致。HREELS 实验^[5-7]已测得氧原子三重位吸附的垂直振动频率为 620-625 cm^{-1} ^[6]，595, 550-575 cm^{-1} ^[5]和 545,580 cm^{-1} ^[7]，平行振动频

率为 450 cm^{-1} [17] , 495 cm^{-1} [5,6] 和 $415\text{-}440\text{ cm}^{-1}$ [5]。由表 3 可以看出, 本文的计算结果, 垂直振动频率 585 cm^{-1} , 平行振动频率 400 cm^{-1} , 489 cm^{-1} 很好的重现了以上的实验结果。

3.2 O/Mo(110) 体系

O/Mo(110)是研究较多的一个体系, 但这些研究都集中在实验方面, 还没有理论研究方面的报道。本文通过理论计算获得了氧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, 膺式三重位 H_3 为 $\lambda=0$ 的表面吸附态, LB 和 SB 为 $\lambda=1$ 的表面扩散过渡态, T 为 $\lambda=2$ 的表面扩散极大点。为了直观的理解该吸附体系的势能面结构, 本文在距离表面 $z=0.15\text{ nm}$ 的高度扫描了氧原子在表面晶胞上的吸附扩散势能面, 如图 2-1.1 所示。该图生动直观地展现了 O-Mo(110)吸附体系势能超曲面的结构。下面详细解析氧原子的表面吸附态。膺式三重位具有 C_s

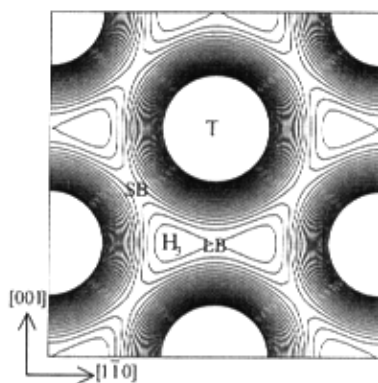


图 2-1.1 O 在 Mo(110)上的吸附扩散势能面

局部点群对称性, 计算获得的 593 cm^{-1} 为垂直表面的振动模式, 正则振动 360 cm^{-1} 为沿 $[1\bar{1}0]$ 晶轴方向平行表面的振动模式, 561 cm^{-1} 为沿 $[001]$ 沟槽方向平行表面的振动模式。从表 3 可以看出, 在吸附高度、键长方面, 本文结果基本上重现了相关的研究结果 [14]; 本文的垂直振动频率 593 cm^{-1} 与实验所得 602 cm^{-1} [16], 605 cm^{-1} [17,22], $605\text{-}640\text{ cm}^{-1}$ [18] 均一致, 平行振动频率 360 cm^{-1} 与 377 cm^{-1} [16], $369, 420\text{ cm}^{-1}$ [22] 也符合的很好。对于吸附位问题, Colaianni [18] 等认为在低温 (90K) 低覆盖度下, 解离的氧原子优先吸附在二重长桥位 (LB); 随着覆盖度的增加, 氧原子转移到膺式三重位, 一直到很高的温度 (1400K) 氧原子都稳定吸附在三重位。文献 [16] 则认为在低覆盖度 ($\leq 0.25\text{ ML}$) 低温下, 长桥位和膺式三重位都是优先吸附位。当覆盖度大于 $p(2\times 2)$, 大部分氧原子吸附于膺式三重位, 还有部分吸附在长桥位或者近桥位。然而 Queeney [17] 提出 $100\text{ K}\sim 500\text{ K}$ 氧原子优先吸附于膺式三重位, 此时, 测得的 398 cm^{-1} 和 605 cm^{-1} 两类谱峰, 分别为平行和垂直振动频率。本文的计算结果支持 Queeney [17] 的观点, 认为氧原子稳定吸附于膺式三重位, 平行

振动频率为 360cm^{-1} , 561cm^{-1} ; 垂直振动频率为 593cm^{-1} 。氧原子在表面上存在 $\text{H}_3\text{-LB-H}_3$, $\text{H}_3\text{-SB-H}_3$ 式扩散通道。文献[17]中曾指出在低覆盖度下, 除(110)表面之外, 氧原子趋于占据具有高对称性的吸附位, 我们对其他表面的计算结果符合这个规律。再者, Mo 和 W 为同一主族的两种金属元素, 其性质极为相似。以前认为低覆盖度下, 在 W(110)表面氧原子吸附于长桥位 $\text{LB}^{[35]}$, 现在已经证实, 在所有表面氧原子均趋向于占据膺式三重位^[34]。由此, 我们认为只有膺式三重位才是氧原子的稳定吸附位, 我们也期待更多的实验信息来验证本文的理论分析。

3.3 O/Mo (111) 体系

比较而言, Mo(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 O/Mo(111)体系的研究并不多, 氧原子在该表面的吸附几何还不是很清楚^[13]。通过我们的模型, 可预测实验尚未探测的信息。从表 2 来看, 膺式三重位 H_3' 为 $\lambda=0$ 的表面吸附态, M 为同一晶胞相邻三重位之间的表面扩散过渡态, S 为相邻晶胞的两三重位之间的表面扩散过渡态, H_2 , H_3 和 T 皆为氧原子表面扩散的峰点。

与 H_3 位相比, 膺式三重位 H_3' 可以看作具有畸变的 C_{3v} 局部点群对称性。计算获得的 611cm^{-1} 垂直表面振动模式属于全对称的不可约表示, 简并的 E 不可约表示因畸变而蜕化, 劈裂成 410cm^{-1} , 353cm^{-1} 两个一维不可约表示 Γ 。这与实验和理论计算^[13]的结果 $616\text{-}664\text{cm}^{-1}$ ^[13], 612cm^{-1} ^[13] 的垂直振动以及 $407\text{-}439\text{cm}^{-1}$ ^[13], 414cm^{-1} ^[13] 的平行振动相吻合。Stefanov^[13]等曾从理论上对氧原子在(111)表面可能的吸附位的振动频率进行了计算, 在计算中由于还没有准确的吸附键长和吸附高度, 他们采用曾用于 O/W(100)体系计算^[33]的键长 0.19nm , 并以 0.076nm 作为氧原子的吸附高度。但这些数据在其实验中并未给出。本文预测氧原子稳定吸附于距表面 0.026nm 高度处, 吸附键长 0.192nm , 显然, 本文获得的吸附键长与 Stefanov^[13]等的理论猜测吻合的很好, 但是对其猜测的吸附高度产生了怀疑。本文其余的计算结果与实验的研究结果都符合的很好, 因而, 我们有理由相信本文所获得的吸附高度是可信的。

3.4 O/Mo (211) 体系

Mo(211)是一个有着皱褶-沟槽结构 (ridge-and-trough structure) 的开放表面, 与别的台阶面相比, 此台阶面台阶非常短, 在这里我们称之为高指数表面。Mo(211)高指数表面晶胞的局部点群对称性为 C_1 , 也就是说, 除了恒等元素外, 不存在任何对称元素。理

论计算结果表明，该吸附体系表面晶胞共存在七种不等价临界点。其中，膺式三重位 H_3 和长桥位 LB 为 $\lambda = 0$ 的氧原子表面吸附态。短桥位 SB 为氧原子在相邻三重位 H_3 之间的表面扩散过渡态。S1 和 S2 为相邻三重位 H_3 和 LB 之间的扩散过渡态，顶点 T 和洞位 H 为 $\lambda = 2$ 的表面扩散极大点。全部临界点的性质在表 2 中列出。为了直观的理解氧原子在 (211) 高指数面吸附体系势能面结构，本文在距离 (211) 表面 0.075nm 的高度扫描了氧原子在表面晶胞的吸附扩散势能面，如图 2-1.2 所示。该图生动直观地展现了 O-Mo(211) 高指数面吸附体系势能超曲面的结构。

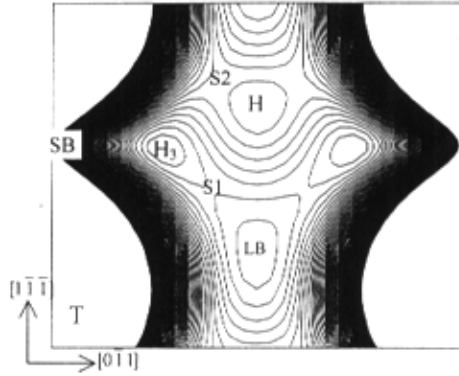


图 2-1.2 O 在 Mo(211) 上的吸附扩散势能面

Mo(211) 是选择性氧化过程中最具活性的表面，因而实验上研究的较多^[25-30]。但是理论研究却鲜见报道，氧原子在该表面的吸附几何仍然不清楚。Fukui^[28]等通过类比氧原子在 W(112) 表面的吸附行为，推测氧原子吸附于膺式三重位。本文的计算结果显示，在零覆盖度下，氧原子有两种稳定吸附位 H_3 和 LB。三重吸附态的局部点群对称性为畸变的 C_{3v} ，结果中 637cm^{-1} 振动对应着 A1 不可约表示，为氧原子垂直表面的振动；由于畸变，简并的 E 不可约表示劈裂成两个一维不可约表示 Γ ， 486cm^{-1} 对应着沿 $[0\bar{1}1]$ 晶轴方向平行振动， 433cm^{-1} 为沿 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 沟槽方向平行振动。计算获得的 608cm^{-1} 的振动对应于 LB 位的垂直振动， 378cm^{-1} 和 456cm^{-1} 对应 LB 位的平行振动。2002 年，Sasaki^[30] 等又对氧在 Mo(112) 高指数表面的吸附进行了研究。他们认为，100K 时，离解的氧原子吸附在膺式三重位，长桥位和顶点，最终氧原子稳定吸附于膺式三重位，形成 $p(1 \times 2)$ 表面相，即膺式三重位为稳定吸附位。经仔细地观察文献[30]的损失谱图，可发现 HREELS 谱中出现的是 460cm^{-1} ， 620cm^{-1} 左右的损失谱带，而且能量坐标分辨率非常低。本文对实验结果^[30]作了两种推测，一种可能是在 460cm^{-1} ， 620cm^{-1} 左右存在两种吸附态 H_3 和 LB（参见表 2），但是由于两者的振动频率很接近而实验不能分辨；另一种可能是在 460cm^{-1} ， 620cm^{-1} 左右只有一种稳定吸附态 H_3 。考虑到在实际的吸附过程中，由于在

单元晶胞内, H_3 的密度较大, 且更靠近表面, 空间掩蔽效应较小, 氧原子吸附时, 将优先吸附于三重位, 并将长桥位掩盖。迄今为止, O/Mo(112)的确切结构还未得到, LEED I/V 以及 DFT 研究还在进行中^[30]。我们盼望在不久的将来, 对氧原子在该表面的吸附过程, 吸附结构能有更为详细的分析。

4 结论

本文应用 5-MP 方法获得一组优选参数, 用之比较恰切的描述了 O-Mo 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。第一次从理论方面, 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, 在未重构的 (100) 面上只有四重位的稳定吸附态, 并获得了 625cm^{-1} 的垂直振动频率, 与实验结果^[4]较为吻合; 高覆盖度下, 吸附氧原子将诱导(100)面发生缺行重构, 此时三重态为稳定吸附态, 垂直振动频率为 585cm^{-1} , 平行振动频率为 400cm^{-1} 和 489cm^{-1} , 与实验^[5-7]结果非常吻合。

(2) 对于 (110) 面, 三重位为稳定吸附态, 低覆盖度下将被优先稳定占据, 此时将出现 593cm^{-1} 的垂直振动, 与实验结果^[17]一致; 同时, 本文理论计算的结果排除了低覆盖度下氧原子优先吸附于长桥位的可能性。

(3) (111) 面上的膺式三重位为稳定吸附态, 本文结果重现了实验^[13]测得的振动频率。

(4) 对于 (211) 高指数面, 在零覆盖度下, 该体系存在两种稳定吸附位膺式三重位 H_3 和长桥位, 但是由于位密度和空间掩蔽效应的影响, 在实际的吸附过程中, 氧原子趋向于占据三重位, 与目前的实验研究^[28-30]结果一致, 与此同时, 我们还给出了氧原子在该表面的吸附高度, 吸附键长, 获得了较为准确的吸附结构。

参考文献

1. Xu, H.; Simon Ng, K. Y. *Surf. Sci.* **1996**, *356*, 19.
2. Greber, T.; Wider, J.; Wetli, E.; Osterwalder, J. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81* (8), 1654.
3. Riwan, R.; Guillot, C.; Paigen, J. *Surf. Sci.* **1975**, *47*(1), 183.
4. Milles, S. L.; Bernasek, S. L. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1626.
5. Kim, S. H.; Stair, P. C. *Surf. Sci.* **2000**, *457*, L347.
6. Parker, B. R.; Jenlins, J. F. *Surf. Sci.* **1997**, *372*, 185.
7. Kim, S. H.; Stair, P. C. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 3035.
8. Jaeger, R.; Feldhaus, J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 1870.
9. Ko, E. J.; Madix, R. J. *Surf. Sci.* **1981**, *109*, 221.
10. Xu, H. W.; Simon Ng, K. Y. *Surf. Sci.* **1996**, *355*, L305.
11. Lambert, R. M.; Linnett, J. W.; Schwarz, J. A. *Surf. Sci.* **1971**, *26*, 572.
12. Marinovaa, Ts. S.; Stefanov, P. K.; Neshev, N. *Surf. Sci.* **1985**, *164*(1), 196.
13. Stefanov, P. K.; Marinova, Ts. S. *Surf. Sci.* **1988**, *200*(1), 26.
14. Kröger, J.; Greber, T.; Osterwalder, J. *Surf. Sci.* **2000**, *459*, 173.
15. Kröger, J.; Lehwald, S.; Ibach, H. *Surf. Sci.* **1998**, *402-404*, 496.
16. Kröger, J.; Lehwald, S.; Ibach, H. *Phys. Rev. B*, **1998**, *58*(3), 1578.
17. Queeney, K. T.; Chen, D. A.; Friend, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6945.
18. Colaianni, M. L.; Chen, J. G.; Weinberg, W. H.; Yate, J. T.; Jr. *Surf. Sci.* **1992**, *279*(3), 211.
19. Nart, F. C.; Kelling, S.; Friend, C. M. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 3212.
20. Dhar, S.; Smith, K. E.; Kevan, S. D. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*(10), 1448.
21. Kevan, S. D. *Surf. Sci.* **1994**, *307-309*, 832.
22. Street, S. C.; Liu, G.; Goodman, D. W. *Surf. Sci.* **1997**, *385*, L971.
23. Witt, W.; Bauer, E.; Bunsen-Ges, Ber. *Phys. Chem.* **1986**, *90*, 248.
24. Dünweg, B.; Milchev, A.; Pikkvold, P. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*(5), 3958.
25. McAvoy, T.; Zhang, J.; Waldfried, C.; McIlroy, D. N.; Dowben, P. A.; Zeybek, O.; Bertrams, T.; Barrett, S. D. *Eur. Phys. J. B*, **2000**, *14*, 747.
26. Santra, A. K.; Min, B. K.; Goodman, D. W.; *Surf. Sci.* **2002**, *513*, L441.
27. Jeong, H.-K.; Komesu, T.; Yakovkin, I. N.; Dowben, P. A.; *Surf. Sci.* **2001**, *494*, L773.

28. Fukui, K.; Aruga, T.; Iwasawa, Y. *Surf. Sci.* **1993**, 281-282(1-3), 241.
29. Fukui, K.; Motoda, K.; Iwasawa, Y. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 8825.
30. Sasaki, T.; Goto, Y.; Tero, R.; Fukui, K.; Iwasawa, Y. *Surf. Sci.* **2002**, 502-503, 136.
31. Zhang, C.; van Hove, M.A.; Somorjai, G. A. *Surf. Sci.* **1985**, 149(2-3), 326
32. Dawson, P.H. *Phys. Rev. B*, **1977**, 15(12), 5522.
33. Freitzheim, H.; Ibach, H.; Lehwald, S. *Phys. Rev. B*, **1976**, 14,1362.
34. Elbe, A.; G.Meister.; Goldmann, A.; *Surf. Sci.* **1997**, 371, 438.
35. DiNardo, N. J.; Blanchet, G. B.; Plummer, E.W. *Surf. Sci.* **1984**, 140(2-3), L229.
36. Wang, Z. -X.; Tian, F. -H. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 25, 6153.
37. Wang, Z. -X.; Jia, X. -F.; Zhang, W. -X.; Chen, Sh. -G. *Chin J Chem*, **2004**,22,152. (王泽新, 贾祥凤, 张文霞, 陈守刚, 中国化学, **2004**, 22, 152)
38. Wang, Z. -X.; Qiao, Q. -A.; Chen, Sh. -G.; Zhang, W. -X. *Surf. Sci.* **2002**, 517, 29.

本节内容已发表在《化学学报》2004,Vol.62, 1397—1404.

第二节 氧原子在 W 表面上的吸附和振动

摘要：应用原子和表面簇合物相互作用的 5 参数 Morse 势方法(5-MP)研究了 O 原子在 W 低指数表面及(211)高指数面上的吸附和振动，计算结果和实验符合得很好。本文计算结果表明：低覆盖度下，在 W(100)面，O 原子吸附在四重洞位，随着覆盖度增加，(100)面发生缺行重构，膺式三重位为稳定吸附位；在 W(110),(111)及(211)面，O 原子均趋向于吸附在膺式三重位。

关键词：O-W 体系，5-MP 势，低指数表面，吸附，振动

1. 研究现状

钨表面是科学家研究最广泛的金属表面之一，一方面由于钨表面可以精确地制备并可以作为各种原子和分子吸附的载体，对研究原子在吸附表面的精确排布起到了至关重要的作用，另一方面由于钨及其氧化物是工业生产过程最重要的催化剂，比如石油精炼工业中的加氢脱硫过程，甲烷的选择性氧化过程以及炼厂气中有机硫，有机氮的加氢转化过程。几十年来，科学家采用各种方法对 O 在 W 表面的吸附进行了研究，并获得了大量的信息，但是，这些研究之间并没有获得统一，仍然存在着很多的分歧。

对 O-W(100) 体系，大多数的研究认为在低覆盖度下，W(100)面不发生重构，O 原子吸附在四重洞位(fourfold hollow site)，随着覆盖度的增加，O 诱导 W(100)面发生缺行重构(missing-row reconstruction)^[1-6]。但是，对于 O 在重构面上的吸附位问题存在着较大的争议。Mullins 等^[1]采用低能电子衍射(LEED)，俄歇电子能谱(AES) 和低能碱离子散射(low energy alkali ion scattering)技术详细研究了 O-W(100) 表面吸附结构，他们认为在室温低覆盖下氧原子吸附于四重洞位，在缺行重构表面，氧原子吸附于第二层 W 原子顶位，亦即未重构面的四重位位置。Kramer 等^[2]认为 W(100)表面发生缺行重构后，吸附的氧原子代替了缺少的 W 行原子。然而，Yamazaki^[3]，Meyer^[4]，Oca^[5]等指出在缺行重构表面，O 原子占据三重洞位(threefold hollow site)。Froitzheim 等^[6]利用高分辨能量损失谱(HREELS) 研究了 O 在 W(100)表面的振动，低覆盖度下，谱图上出现 75 meV 谱峰，认为是 O 吸附于重构面四重位的振动频率，随着覆盖度的增加，谱图上又出现了 50 meV 左右的谱峰，在 1200K 下退火，则只出现~70 meV 的单峰，他们认为此时氧原子吸附在三重位。

迄今为止，人们已采用各种各样的方法对 O-W(110)体系进行了研究，比如：隧道

扫描显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)^[7], LEED^[8-10], EELS^[11]等。Dinardo 等^[11]的 EELS 实验中,最初,只出现 67 meV 的谱峰,认为是 O 占据桥位(bridge site)产生的垂直表面的振动频率,随覆盖度的增加,又出现 47 meV 左右的新峰,认为是 O 占据三重位的平行振动频率,垂直表面振动频率为 72 meV。1997 年,Elbe^[12]与其合作者重做了 Dinardo 等^[11]的实验,发现在很低的覆盖度下,~47 meV 和~67 meV 的谱峰就已经出现,随覆盖度升高谱峰对应的振动能量升高,由此他们指出,在所有的覆盖度下,O 均吸附于三重位。Hove^[13]和 Wu^[14]等都支持 O 吸附于三重位的观点。Johnson 等^[7]认为 O 原子主要吸附于三重位,但还有少量吸附于长桥位(long-bridge site)。

对于 O-W(111)体系,各种研究的结果取得了一致,电子激发脱附(electron stimulated desorption, ESD)^[15-17], AES^[16], LEED^[16,17]等实验都发现 O 原子吸附于腐式三重位(quasi-threefold site)。对于 O-W(211)体系,根据 LEED 的研究,O 在 W(211)表面吸附存在两种不同的吸附模型,第一种^[18]:氧原子都吸附于由两个第一层原子和一个第二层原子组成的三重位;第二种^[19-21]:低覆盖度下,氧原子吸附于第二层原子组成的桥位(即图 1-3.2 中的 LB 位),高覆盖度下,氧原子吸附于第一层原子组成的桥位(即图 1-3.2 中的 SB 位)。近期的研究^[22, 23]都支持第一种模型。Wendelken^[21]用 HREELS 研究了 O-W(211)体系,在实验中观察到 82 和 52 meV 的谱峰,并将其分别指派为 LB 和 SB 位吸附的振动频率。

虽然上述实验提供了大量的动力学信息,但是对于氧的吸附位问题还存在着较大的争议。如果根据实验信息,获得 O 原子在 W 表面吸附扩散的可信的势函数,人们就可以从理论上系统地研究该吸附体系的微观动力学性质。这样有助于人们获得对表面催化的微观机理进一步的理解。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 势)。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断信息,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氧在钨表面吸附的全面的了解,同时,也期望我们的工作能对实验研究以辅助。同时 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 O-Ni^[24], O-Pd^[25], O-Cu^[26], O-Mo^[27]等低指数面吸附体系及 O-Ni(510),(115)^[24], O-Pd(311)^[25], O-Cu(211),(410)^[26], O-Mo(211)^[27], O-Pt(s)[n(100)×(111)]^[28]等台阶面吸附体系,获得了非常好的结果。本文将构造 O-W 表面吸附体系的 5

—MP 势，同时处理 O-W 低指数面和 O-W(211)高指数面等吸附体系，系统地研究该表面吸附体系的微观动力学性质。

2. 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 1-3.1 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。图 1-3.2 给出了 W(100)缺行重构和开放的 W(211)表面晶格示意图和表面吸附位示意图。显然，5-MP 势函数 $U(\vec{R})$ 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。通常用实验探测到的氧在 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 O-W 表面吸附体系 5—MP 势 $U(\vec{R})$ 就具有了和表面簇合物结构无关的性质 [24-28]。

表 1 O-W 表面体系 5-参数

System	D/eV	β/nm^{-1}	R_0/nm	Q_1/nm	Q_2/nm
O-W	1.28	22.3	0.21	0.153	0.016

3. 计算结果和讨论

本文用 O-W 表面吸附体系 5—MP 势 $U(\vec{R})$ 对 O-W 低指数面体系和 O/W(211)高指数面体系进行了系统的研究，得到了全部临界点特性。O-W 低指数表面体系的全部临界点计算结果列于表 2 中。其中， N 为氧原子在临界点处与 W 原子的最近邻配位数， E_b 为结合能， f 为氧原子的表面正则振动频率($f_{//}$ 和 f_{\perp} 分别为平行振动和垂直振动模式)， R_{O-W} 是氧原子与邻近配位 W 原子的键长， Z_{O-W} 为氧原子距表面高度。同时，本文进行了 W(100)缺行重构及高指数粗糙表面吸附体系 O/W(211)的临界点计算，其部分临界点结果也列于表 2 中。表 3 给出了本文结果与实验及其它理论结果的比较。

3.1 O/W(100) 体系

W(100)面表面晶胞具有 C_{4v} 局部点群对称性，O-W(100)体系势能超曲面上共存在三

类不等价临界点，分别与表面三类不等价吸附位对应。从表 2 计算结果看，顶位 T 为 $\lambda = 2$ 的表面扩散极大点，桥位 B 为 $\lambda = 1$ 的表面扩散过渡态，四重洞位 H 为 $\lambda = 0$ 的表面吸附态。氧原子的表面吸附态为四重洞位，吸附键长为 0.23, 0.209 nm 的结果与 Mullins 等^[1]的实验结果 ($R_{O-W}=0.20, 0.23$ nm) 符合的很好。O-W(100)体系四重吸附态具有 C_{4v} 局部点群对称性。计算获得的 81.1 meV 垂直表面振动模式属于全对称的不可约表示，28.0 meV 平行表面的振动模式为简并的 E 不可约表示。Froitzheim 等^[6]的 HREELS 谱图上,低覆盖度下只出现 75~78 meV 的损失谱峰，他们将其指派为四重洞位的垂直振动；但实验中并没有测出平行表面的振动频率。本文获得的垂直表面的振动频率与实验^[6]的结果较为吻合，同时给出了氧原子平行表面的振动频率等信息，从理论上获得了该体系全部的临界点特性。

表 2 氧-钨体系临界点性质

O-W	Site	N	λ	E_b/eV	f/ meV		R_{O-W}/nm	Z_{O-W}/nm
					//	\perp		
(100)	H	5	0	6.14	28.0×2	81.1	0.23×4, 0.209	0.051
	B	2	1	3.94	79.0	63.8	0.21×2	0.133
	T	1	2	2.39		81.1	0.21	0.21
(100)_ms	H ₃	3	0	4.72	53.0, 67.6	69.8	0.206×2, 0.212	0.051
	H	5	0	6.4	21.2, 28.5	80.4	0.23×4, 0.21	-0.106
	B1	2	1	3.76	78.0	63.1	0.207×2	0.134
	B2	2	1	4.13	78.5	64.6	0.206×2	-0.025
	S	2	1	3.83	61.4	76.6	0.204, 0.208	0.032
	(110)	H ₃	3	0	5.35	50.8, 73.0	68.7	0.208×2, 0.211
(110)	LB	2	1	5.03	86.8	69.3	0.204×2	0.13
	SB	2	1	4.35	69.9	78.8	0.207×2	0.155
	T	1	2	2.74		85.1	0.205	0.205
(111)	H ₃ '	4	0	5.63	59.6, 16.6	72.9	0.23×2, 0.21, 0.212	0.015
	S	2	1	4.05	58.8	79.4	0.207, 0.209	0.102
	M	2	1	5.17	52.0	83.3	0.206×2	0.018
	H ₂	4	2	3.5		88.4	0.204, 0.282×3	0.113
	H ₃	4	2	4.87		85.3	0.206, 0.259×3	0.024
	T	1	2	2.25		79.7	0.207	0.207
(211)	H ₃	3	0	5.16	60.7, 43.1	75.5	0.208, 0.209, 0.212	0.06
	LB	2	0	5.77	17.8, 61.1	74.8	0.23×2, 0.21×2	0.031

(100) ms: (100) miss-row reconstruction surface

随着覆盖度的增加，W(100)表面发生缺行重构^[1-6]。为此，本文又模拟了(100)缺行重构表面，并用同一组参数计算了其临界点性质。计算结果显示： $\lambda = 0$ 的膺式三重位 H₃ 和第二层原子构成的四重洞位 H 为表面吸附态，桥位 B1 为氧原子在相邻 H₃ 位之间的表面扩散过渡态，B2 为氧原子在相邻 H 位之间的表面扩散过渡态；S 位为氧原子在

H₃ 和 H 位之间的表面扩散过渡态。

表 3 本文结果与文献值比较

O-W	System		Experiment data		Theoretical data	This work
R/nm	(100)	H	0.20,0.23 ^[1]			0.23×4, 0.209
	(100)_ms	H ₃	0.205±0.015 ^[3] 0.165 ^[5]			0.206×2, 0.212
			0.211±0.017 ^[3]			
	(110)	H ₃	0.208 ^[13]		0.201,0.207 ^[31]	0.208×2, 0.211
	(211)	H ₃	0.183,0.217 ^[23]			0.208, 0.209,
						0.212
Z/nm	(100)	H	0.035±0.005 ^[1]			0.051
	(100)_ms	H ₃	0.05±0.006 ^[3]			0.051
	(110)	H ₃	0.11 ^[29]	0.091±0.005 ^[30]	0.118 ^[31]	0.125
	(211)	H ₃	0.055 ^[23]			0.06
f /meV	(100)	H	⊥	75~78 ^[6]		81.1
	(100)_ms	H ₃	⊥	70 ^[6]		69.8
			//	50 ^[6]		53.0, 67.6
	(110)	H ₃	⊥	72 ^[11] 66~82 ^[12]		68.7
			//	47 ^[11] 46~53 ^[12]		50.8, 73.0
	(110)	LB	⊥	67 ^[11]		69.3
(211)	LB	⊥	82 ^[21]		74.8	

(100)_ms: (100) miss-row reconstruction surface

三重位 H₃ 可以看作具有畸变的 C_{3v} 局部点群对称性, 计算获得的正则振动 69.8 meV 对应着 A₁ 不可约表示, 即垂直表面的振动模式。简并的 E 不可约表示因畸变而蜕化, 劈裂成 53.0, 67.6 meV 两个一维不可约表示 Γ。四重位 H 具有 C_{4v} 局部点群对称性, 正则振动 80.4 meV 为垂直表面振动模式, 21.2, 28.5 meV 为平行表面的振动模式。对于重构面的吸附位问题, 实验[1]认为 O 原子吸附于第二层 W 原子顶位, 实验[2]认为 O 在四重位吸附, 而实验[3-6]认为在三重位吸附。由于重构面的四重洞位 H 是由第二层原子构成的, 氧原子吸附时空间位阻较大, 而且在单元晶胞内, 四重洞位 H 的密度要小于腐式三重位 H₃, 因此, 我们支持实验[3-6]的研究结果, 认为氧原子吸附时优先占据 H₃ 位。由表 3 可以看出, 本文的计算结果, 氧原子三重位吸附的垂直振动频率 69.8 meV, 平行振动频率 53.0meV, 吸附高度 0.051 nm 很好的重现了实验[3,6]的研究结果(氧在三重位的垂直振动频率为~70 meV, 平行振动频率为 50 meV^[6]; Z_{O-W}=0.05±0.006 nm^[3])。三重位的另一平行振动频率 67.6 meV (见表 2), 实验上没有测出。我们推测一方面由于该频率与垂直振动频率 (69.8 meV) 很接近, 实验上很难分辨, 同时我们观察到实验[6]中的谱图在 70 meV 左右谱带较宽, 因此谱带中有可能还包含着平行振动的谱峰, 只是

由于太接近而无法区分；另一方面，由于 HREELS 实验[6]中没有做偏离镜面反射方向的(off-specular)实验，因此没有测出这一平行的振动频率。

3.2 O/W(110) 体系

O/W(110)是研究较多的一个体系，但这些研究都集中在实验方面，理论方面的研究很少。本文通过理论计算获得了氧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，膺式三重位 H_3 为 $\lambda=0$ 的表面吸附态，LB 和 SB 为 $\lambda=1$ 的表面扩散过渡态，T 为 $\lambda=2$ 的表面扩散极大点。Dinardo 等^[11]认为低覆盖度下氧原子占据桥位，高覆盖度下占据三重位；Elbe^[12]，Hove^[13] 和 Wu^[14]等都认为 O 稳定吸附于三重位。Johnson 等^[7]认为 O 原子主要吸附于三重位，但还有少量吸附于长桥位(long-bridge site)。我们的计算结果支持 Elbe 等^[12-14]的观点，认为只有膺式三重位才是氧原子的稳定吸附位。氧原子在表面上存在 H_3 -LB- H_3 ，

H_3 -SB- H_3 式扩散通道。为了直观的理解该吸附体系的势能面结构，本文在距离表面 $z=0.15$ nm 的高度扫描了氧原子在表面晶胞上的吸附扩散势能面，如图 2-2.1 所示。该图生动直观地展现了 O-W(110)吸附体系势能超曲面的结构。下面我们详细解析氧原子的表面吸附态。

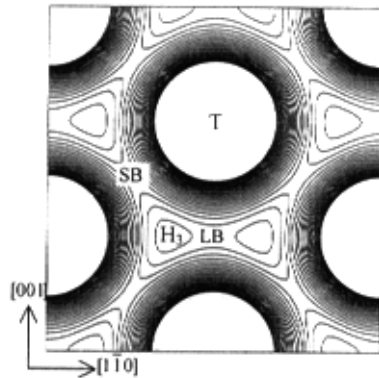


图 2-2.1 O 在 W(110)上的吸附扩散势能面

膺式三重位具有 C_3 局部点群

对称性，计算获得的 68.7 meV 为垂直表面的振动模式，正则振动 50.8 meV 为沿 $[1\bar{1}0]$ 晶轴方向平行表面的振动模式，73.0 meV 为沿 $[001]$ 沟槽方向平行表面的振动模式。Dinardo 等^[11]在其 EELS 实验中，将最初出现的 67 meV 的唯一谱峰指派为 O 占据桥位(bridge site)产生的垂直表面的振动频率，将随覆盖度的增加又出现 47 meV 左右的新峰指派为 O 占据三重位的平行振动频率，垂直表面振动频率为 72 meV 左右，由于分辨率的问题，此时在 72 meV 左右区分不出两种吸附态。最近，Elbe^[12]与其合作者重做了 Dinardo 等^[11]的实验，他们发现在很低的覆盖度下， ~ 47 meV 和 ~ 67 meV 的谱峰就已经出现，分别为 O 吸附于三重位的平行和垂直振动频率，随覆盖度升高谱峰对应的振动

能量升高。本文的计算结果支持 Elbe 等^[12]的结果，认为 67 meV 的谱峰应为 O 吸附在三重位的垂直振动频率。O 在三重位吸附的沿[001]沟槽方向平行表面的振动频率为 73.0 meV，这一频率与 Dinardo 等^[11]测得的 72 meV 左右的垂直振动频率也很接近，我们仔细观察了实验[11]中的 EELS 谱图，发现其分辨率很低，同时结合我们理论计算的结果，我们推测在 72 meV 左右还存在着另一种振动模式，即平行振动模式。所得的另一平行振动频率 50.8 meV 与实验结果^[11,12]符合的很好；吸附高度、吸附键长，也都与相关的研究结果^[13, 29-31]较为吻合。

3.3 O/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 O/W(111)体系的研究并不多，各种实验方法仅仅在氧原子的吸附位问题上取得了一致，对于氧原子在该表面的吸附高度，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，膺式三重位 H_3' 为 $\lambda=0$ 的表面吸附态，M 为同一晶胞相邻三重位之间的表面扩散过渡态，S 为相邻晶胞的两三重位之间的表面扩散过渡态， H_2 ， H_3 和 T 皆为氧原子表面扩散的峰点。

与 H_3 位相比，膺式三重位 H_3' 可以看作具有畸变的 C_{3v} 局部点群对称性。计算获得的 72.9 meV 垂直表面振动模式属于全对称的不可约表示，简并的 E 不可约表示因畸变而蜕化，劈裂成 59.6, 16.6 meV 两个一维不可约表示 Γ 。Stefanov 等^[32]测得氧原子在 Mo(111)表面的膺式三重位吸附的垂直振动频率为 616~664 cm^{-1} (76~82 meV)，平行振动频率为 407~455 cm^{-1} (50~56 meV)。Mo 和 W 为同一主族的两种金属元素，其性质极为相似。氧在这两种金属表面吸附具有一定的相似性，本文预测的振动频率与 O-Mo(111)体系的实验结果较为吻合，因此，我们有理由相信本文预测的临界点性质是可信的。

3.4 O/W(211) 体系

BCC(211)是一个有着皱褶-沟槽结构 (ridge-and-trough structure) 的开放表面，与别的台阶面相比，此台阶面台阶非常短，在这里我们称之为高指数表面。W(211)高指数表面晶胞的局部点群对称性为 C_1 ，也就是说，除了恒等元素外，不存在任何对称元素。与 O-Mo(211)^[27]体系相似，理论计算结果表明，该吸附体系表面晶胞也存在七种不等价临界点。为了直观的理解氧原子在 W(211) 高指数面吸附体系势能面结构，本文在距离 (211) 表面 $z=0.073$ nm 的高度扫描了氧原子在表面晶胞的吸附扩散势能面，如图 2-2.2

所示。该图生动直观地展现了 O-W(211)高指数面吸附体系势能超曲面的结构。其中，膺式三重位 H_3 和长桥位 LB 为 $\lambda = 0$ 的氧原子表面吸附态。短桥位 SB 为氧原子在相邻三重位 H_3 之间的表面扩散过渡态。S1 和 S2 为相邻三重位 H_3 和 LB 之间的扩散过渡态，顶位 T 和洞位 H 为 $\lambda = 2$ 的表面扩散极大点。由于我们在 O-Mo^[27]体系的文章中已对各个临界点的性质做了详细的介绍，在此我们仅仅在表 2 中列出了表面吸附态的性质。

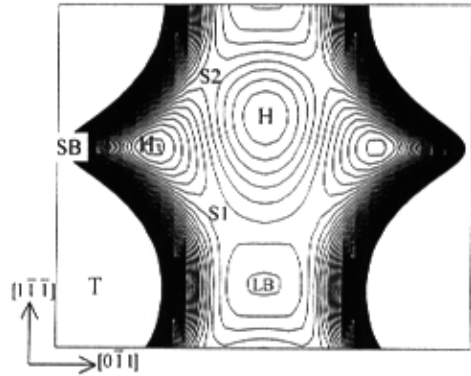


图 2-2.2 O 在 W(211)上的吸附扩散势能面

由于(211)面上存在较多的吸附位，

要详细确定氧原子在该表面的吸附几何比较困难，对 O-W(211)体系的实验研究结果大多集中在两种吸附模型上。一种是氧原子都吸附于由两个第一层原子和一个第二层原子组成的三重位^[18]；另一种是低覆盖度下，氧原子吸附于长桥位，高覆盖度下，氧原子吸附于短桥位^[19-21]。本文的计算结果显示，在零覆盖度下，氧原子有两种稳定吸附位 H_3 和 LB。三重吸附态的局部点群对称性为畸变的 C_{3v} ，结果中 75.5 meV 振动对应着 A1 不可约表示，为氧原子垂直表面的振动；由于畸变，简并的 E 不可约表示劈裂成两个一维不可约表示 Γ ，60.7 meV 对应着沿 $[0\bar{1}1]$ 晶轴方向平行振动，43.1 meV 为沿 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 沟槽方向平行振动；计算获得的 74.8 meV 的振动对应于 LB 位的垂直振动，17.8 和 61.1 meV 对应 LB 位的平行振动。Wendelken^[21]曾用 HREELS 技术对 O-W(211)体系进行了研究，他认为低覆盖度下 O 优先吸附于 LB 位，随着覆盖度增加 O 还将吸附于 SB 位，并将在实验中观察到 82 和 52 meV 的谱峰分别指派为 LB 和 SB 位吸附的振动频率。但我们对 Wendelken 的指派并不完全认同，一方面 O 在 Mo(211)表面三重位的垂直和平行振动频率分别为 620 cm^{-1} (76.7 meV)， 460 cm^{-1} (57 meV)^[33]；另一方面我们仔细观察了该文献的损失谱图，发现在低覆盖度下 52 meV 的谱峰就已经出现只是强度比较低。从本文的计算结果来看 82 和 52 meV 应为吸附态的垂直和平行振动频率。从表 2 中我们可以看出，两种吸附态 H_3 和 LB 的振动频率很接近，实验上很难分辨，因此，氧原子在 W(211)表面吸附可能存在 H_3 和 LB 两种吸附态。从结合能来看，LB 位能量较低，O 在该位吸附时似乎应较为稳定，但是考虑到在实际的吸附过程中，由于在单元晶胞内， H_3 的密度较

大，且更靠近表面，空间掩蔽效应较小，氧原子吸附时，将优先吸附于三重位，并将长桥位掩盖。而且 O-Mo(211)体系中氧原子亦吸附于三重位^[33]，由此，我们支持氧原子优先吸附在三重位的吸附模型^[18,22,23]。本文的计算结果较好符合了实验结果^[21,23]（参见表 3）。我们也期待将来有更多的实验及理论信息来检验我们的理论分析。

4. 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 O-W 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。第一次从理论方面，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，在未重构的 (100) 面上只有四重位的稳定吸附态，垂直振动频率 81.1 meV，与实验结果 75~78 meV^[6]较为吻合；高覆盖度下，(100)面发生缺行重构，三重态为稳定吸附态，垂直振动频率为 69.8 meV，平行振动频率为 53.0 和 67.6 meV，与实验^[6]结果非常吻合。
2. 对于 (110) 面，本文的理论计算结果支持 Elbe 等^[12-14]的观点，三重位为氧原子的稳定吸附位，低覆盖度下将被优先稳定占据，垂直表面的振动频率为 68.7 meV；平行表面的振动频率为 50.8, 73.0 meV，与实验结果^[11,12]一致。
3. 对于 (111) 面，本文结果显示膺式三重位为稳定吸附位，与实验^[15-17]研究结果相同，同时本文预测了氧原子在膺式三重位的振动频率，垂直振动频率为 72.9 meV，平行振动频率为 59.6, 16.6 meV。
4. 对于 (211) 高指数面，与 O-Mo(211)体系^[27]类似，在零覆盖度下，该体系存在两种稳定吸附位膺式三重位 H₃ 和长桥位 LB，但是由于位密度和空间掩蔽效应的影响，在实际的吸附过程中，氧原子趋向于优先占据三重位，与目前的实验研究^[18,22,23]结果一致。

参考文献

- 1 Mullins D R, Overbury S H. *Surf Sci*, 1989, **210**(3): 481
- 2 Kramer H M, Bauer E. *Surf Sci*, 1980, **92**(1): 53
- 3 Yamazaki H, Kamisawa T, Kokubun T, Haga T, Kamimizu S, Sakamoto K. *Surf Sci*, 2001, **477**(2-3): 174
- 4 Meyer J A, Kuk Y, Estrup P J, Silverman P J. *Phys Rev B*, 1991, **44**(16): 9104
- 5 Ota K, Tanaka M, Usami S. *Surf Sci*, 1998, **402-404**: 813
- 6 Froitzheim H, Ibach H, Lehwald S. *Phys Rev B*, 1976, **14**(4): 1362
- 7 Johnson K E, Wilson R J, Chiang S. *Phys Rev Lett*, 1993, **71**(7): 1055
- 8 Germer L H, May J W. *Surf Sci*, 1966, **4**: 452
- 9 Bauer E. *Surf Sci*, 1967, **7**: 351
- 10 Bauer E, Engel T, *Surf Sci*, 1978, **71**: 695
- 11 Dinardo N J, Blanchet G B, Plummer E W. *Surf Sci*, 1984, **140**(1): L229
- 12 Elbe A, Meister G, Goldmann A. *Surf Sci*, 1997, **371**(2-3): 438
- 13 Van Hove M A, Tong S Y. *Phys Rev Lett*, 1975, **35**(16): 1092
- 14 Wu P K, Perepezko J H, Mckinney J T, Lagally M G. *Phys Rev Lett*, 1983, **51**(17): 1577
- 15 Madey T E, Czyzewski J J, Yates J T, Jr. *Surf Sci*, 1976, **57**(2): 580
- 16 Niehus H. *Surf Sci*, 1979, **80**(1): 245
- 17 Miki H, Irokawa K, Nitta M, Takeuchi K, Kioka T. *Surf Sci*, 1999, **433-435**: 272
- 18 Benziger J B, Preston R E. *Surf Sci*, 1985, **151**(1): 183
- 19 Wang G C, Pimbley J M, Lu T M. *Phys Rev B*, 1985, **31**: 1950
- 20 Pimbley J M, Lu T M, Wang G C. *J Vac Sci Technol A*, 1986, **4**: 1357
- 21 Wendelken J F. *J Vac Sci Technol A*, 1988, **6**(3): 662
- 22 Rabalais J W. *CRC Crit Rev Solid State Mater Sci*, 1988, **14**: 319
- 23 Bu H, Grizzi O, Shi M, Rabalais J W. *Phys Rev B*, 1989, **40**(15): 10147
- 24 Wang Z X, Qiao Q A, Chen Sh G, Zhang W X. *Surf. Sci*, 2002, **517**(1-3): 29
- 25 Wang Z X, Jia X F, Tian F H, Chen Sh G. *Chin J of Chem*, 2004, **22**: 152
- 26 Wang Z X, Tian F H. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(25): 6153
- 27 Diao Zh Y, Han L L, Wang Z X. *Acta Chim Sini*, 2004, **62**(15): 1397

- 28 Diao Zh Y, Dong Ch Ch, Wang Z X, Han L L. *Acta Phys Chim Sini*, 2004, **20**(12): 1445
- 29 Daimon H, Ynzunza R, Palomares J, Takabi H, Fadley C S. *Surf Sci*, 1998, **408**(1-3): 260
- 30 Ynzunza R X, Palomares F J, Tober E D, Wang Z, Morais J, Denecke R, Daimon H, Chen Y, Hussain Z, Van Hove M A, Fadley C S. *Surf Sci*, 1999, **442**(1): 27
- 31 Oguchi T. *Surf Sci*, 1999, **438**(1-3): 37
- 32 Stefanov P K, Marinova Ts S. *Surf Sci*, 1988, **200**(1): 26
- 33 Sasaki T, Goto Y, Tero R, Fukui K, Iwasawa Y. *Surf. Sci*, 2002, **502-503**:136

本节内容已投往《催化学报》现处审稿中

第三章 H 及 O₂ 在 Pd, Cu 表面吸附和解离的理论研究

第一节 氢在 Pd (311) 表面吸附扩散的进一步研究

摘要：本文应用 5 参数 Morse 势方法对氢原子在开放粗糙的 Pd(311)表面的吸附及扩散进行了进一步的理论研究。本文的理论结果表明，62.37meV 的振动谱峰(在 HREELS 实验中为 56meV)为 fcc-三重位沿 $[\overline{233}]$ 方向的平行振动频率。由于氢原子体积较小，随着覆盖度的增加，部分氢原子会钻入表面以下，吸附在子表面位，本文也获得了子表面位的临界点性质。

关键词：5-MP，吸附，子表面位，势能面结构

1. 引言

由于 Pd 在科技应用方面的重要作用，如：作为氢化反应的催化剂及蓄氢体，近年来，科学家对 H/Pd 体系进行了大量的研究^[1]。尤其对于 FCC 型金属的 (311) 台阶面进行研究具有相当重要的意义，因为它是由 (111) 和 (100) 微晶面构成的，而且三重位和四重位数量相当。这种情况对于吸附物为氢或氧等原子来说存在一个竞争的问题，因为氢氧原子都倾向吸附于高配位点。

对于 H/Pd(311)^[2-6]，实验科学家们针对氢原子的吸附位问题进行了大量的研究。但究竟是三重位吸附还是四重位吸附，争议还是很大。1996 年，Farias 等^[2]应用氦衍射实验对氢原子在 Pd (311) 表面上的吸附进行研究，在覆盖度分别为 0.25, 0.50, 0.75 和 1 个分子层 (ML) 时，他们观测到了(2×1)H, (2×1)2H, (2×1)3H 和 C(1×1) 四个相，但究竟是三重位吸附还是四重位吸附却无法确定。后来，他们又做了进一步的研究^[3]，猜测在所有的四个有序相里，氢原子都占据着同一种吸附位—三重洞位，当覆盖度达到 0.50 ML 以上，由于表面层的杂乱而导致四重位的吸附。然而，Rieder 等^[4]认为自始至终氢原子都只占据三重洞位而非四重洞位。

最近，Farias^[5,6]等人在进一步研究后发现，在最初形成的两个相里—(2×1)H 和 (2×1)2H，氢原子只占据四重位，随着覆盖度的不断增加，三重位和四重位均被占据；当覆盖度大于 0.5 ML 时，表面吸附层的氢原子会越过一定的势垒进入子表面，并吸附在子表面位。Rieder 等^[7,8]曾研究过 H/Rh(311)体系，在研究中他们指出与 H/Pd(311)体系不同，H 在 Rh(311)表面吸附时，占据三重位。

以前，我们曾对 H-Pd(311)体系做过研究，由于当时仅仅研究了 H 在 Pd(311)表面

(topmost) 以上部分的吸附情况, 故认为由于临近吸附位之间的竞争, 四重吸附位被湮灭, 成为三重吸附位之间的扩散通道^[9]。目前, 我们做了进一步的研究, 发现 H 原子的确存在四重吸附态, 只是该态位于表面 (topmost) 以下。同时, 我们还发现了子表面 (subsurface) 吸附态。在研究 O 原子在 Pd(311) 表面上的吸附情况时我们发现, O 在表面之上, 吸附于四重位, 三重位被湮灭^[10], 这与实验研究取得了一致^[11]。

本文仍然采用原子与金属表面相互作用 5 参数 Morse 势方法对 H-Pd(311) 体系进行进一步的研究, 该方法已经成功地运用到平坦表面体系 O-Pd^[10], O-Cu^[12], H-Ni^[13], H-Pd^[14], O-Ni^[15], 以及台阶面体系 O-Cu(211)(410)^[12], O-Pd(311)^[10], H-Ni(510)(997)^[16], H-Pd(997)^[17], O-Cu(311)^[18] 的研究中, 获得了非常好的结果。

2. 表面簇合物模型

金属钯为 FCC 晶格, 晶格常数 $a_0=3.89064 \text{ \AA}$ 。因为该表面晶胞的局部对称性较差, 而且考虑边界效应的影响我们一般每层面至少取 10 行 \times 10 列原子来构造, 固定取了 10 层原子模拟 (311) 表面簇合物。计算尽量在表面簇合物中间区域进行。图 3-1.1 给出了 Pd (311) 台阶表面簇合物模型的示意图, 同时标注了各个不等价的表面吸附位。其中四重位用 H_4 表示, 两个非等价的三重吸附位 fcc 和 hcp 位分别标注为 H_f 和 H_h , 第一层顶位用 T 表示, 第二层顶位用 T' 表示; (100) 微面上的两种桥位分别用 B 和 B' 表示。图 3-1.2 为 H 在 Pd (311) 表面的吸附位示意图。其中, H_1 表示位于二重桥位之下的四面体子表面位, H_2 表示位于赝式四重位之下的八面体子表面位, 该子表面位在第二层与第三层原子之间。为了更清楚的显示出子表面位, 我们删去了子表面位之上的两个第一层的 Pd 原子 (见图 3-1.2)。

在 H/Pd (100), (110), (111) 体系的研究中^[14], 我们已经优化得到了 5 个参数 (见表 1)。本文中, 我们使用同一组参数对 H/Pd (311) 体系进行进一步的研究。

表 1 H-Pd 表面体系 5 参数¹⁴

体系	D/eV	$\beta/\text{\AA}^{-1}$	$R_0/\text{\AA}$	$Q_1/\text{\AA}$	$Q_2/\text{\AA}$
H-Pd	1.1306	1.70	1.74	0.4565	0.225

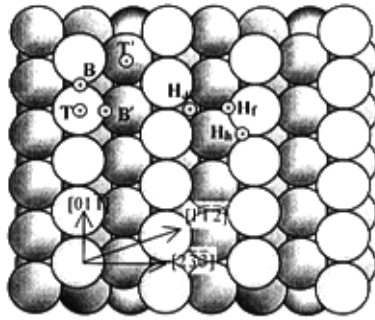


图 3-1.1 Pd(311)表面及吸附位示意图

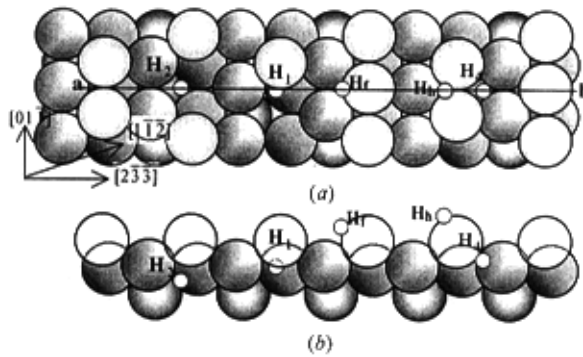


图 3-1.2 H 在 Pd(311)表面的吸附位示意图
 (a) 俯视图
 (b) 沿 a-b 线的侧视图
 ○ 代表 H 原子
 ⊙ 代表孑表面位

3. 计算结果和讨论

本文用 H/Pd 表面吸附体系 5-MP 势 $U(\vec{R})$ 对 H/Pd(311) 体系进行了进一步的研究，得到了全部临界点特性。全部临界点计算结果列于表 2 中。其中， N 为氢原子在临界点处与 Pd 原子的最近邻配位数， E_b 为结合能， f 为氢原子的表面正则振动频率($f_{||}$ 和 f_{\perp} 分别为平行振动和垂直振动模式)， R_{H-Pd} 是氢原子与邻近配位 Pd 原子的键长， h 为氢原子距表面高度。表 3 给出了本文结果与实验及其它文献结果的比较。

表 2 H-Pd (311)体系临界点性质

体系	吸附位	N	λ	E_b / eV	f / meV		$R (H-Pd) / \text{\AA}$	$h / \text{\AA}$
					//	\perp		
H-Pd(311)	H ₄	5	0	3.86	82.84 82.98	216.00	1.84×2, 2.10×2, 1.68	-0.76
	H _f	3	0	2.67	62.37 96.10	117.35	1.87×3	0.08
	H _h	3	0	2.65	91.19 90.20	121.86	1.82×2, 1.85	0.42
	H ₁	4	0	4.01	148.27 151.75	227.46	1.72×2, 1.65×2	-0.93
	H ₂	6	0	4.91	93.24 87.51	160.98	1.98×2, 1.91×2, 1.99, 1.90	-1.83
	S	2	1	2.54	107.62	153.90	1.75, 1.79	0.39
	B	2	1	2.30	144.52	117.02	1.73×2	0.78
	B'	2	1	2.43	96.41	157.67	1.77, 1.76	0.41
	T	1	2	1.75		198.11	1.68	1.59
	T'	1	2	2.33		188.15	1.72	0.54
H-Pd(100) ¹⁴	H	4	0	2.71	52×2	69	2.01×4	
H-Pd(111) ¹⁴	H	3	0	2.86	95×2	119	1.86×3	
	H'	3	0	2.88	98×2	117	1.85×3	

Table 3 本文结果与文献值比较

	体系	吸附位	实验值	本文
f / meV	Pd (100) ¹⁴	H \perp	64 ^{20,21}	69
	Pd (110) ¹⁴	H ₃ \perp	120 ²²	124
		LB \perp	98 ²²	102
	Pd (111) ¹⁴	H //	96 ²³ , 94.5 ²⁴	95, 98
		\perp	124 ²³ , 120.7 ²⁴	119, 117
	Pd (311)	H ₃	90~94, 120~126 ^{5, 6}	90~96, 117~121, 62.37
H ₄		50~85 ^{5, 6}	~82, 216	

Pd(311) 是一个粗糙的开放型表面，晶格属于 C_1 局部点群对称性，也就是说，除了恒等元素以外没有其他的元素了，表面上存在 8 类非等价临界点（见图 3-1.3）。其中，四重位 H_4 和两个三重位 H_f 和 H_h 是 $\lambda=0$ 的表面吸附态， H_f 和 H_h 的临界特性几乎完全一致，只是振动频率稍有差别。顶位 T 和 T' 是 $\lambda=2$ 的表面扩散极大点，B 和 B' 是 $\lambda=1$ 的表面扩散过渡态，S 是两个三重吸附态 H_f 和 H_h 之间的扩散过渡态。由于三重位与四重位之间的竞争，Pd(311) 面上的四重吸附态发生畸变，转移到表面之下，与 Pd(100) 面四重态性质差别很大；三重态 H_f 的临界性质也受到影响发生畸变，沿 $[2\bar{3}\bar{3}]$ 方向的平行振动频率产生了明显的红移，较 Pd(111) 的要低；对于三重态 H_h ，由于受到的影响很小，该态的临界性质与 Pd(111) 的几乎相同。图 3-1.2 显示了氢原子在这三个位上的吸附几何。

本文的计算结果（见表 2）显示： $\sim 82\text{meV}$ 为氢原子在四重位吸附的平行振动频率；两个三重吸附态局部点群对称性为畸变的 C_{3v} ，结果中 121.86meV 的振动对应着 A_1 不可约表示，为氢原子在 H_h 处的垂直振动频率；由于畸变，E 不可约表示蜕变而发生劈裂成两个一维不可约表示 Γ ， 91.19 meV 和 90.20 meV 为其平行振动频率。氢原子在 H_f 位的垂直振动频率为 117.35meV ， 96.10 meV 为沿 $[01\bar{1}]$ 方向的平行振动频率。这些结果与 Farias 等^[3]的实验结果符合的很好。至于本文计算获得的另一振动频率 62.37 meV （实验上为 56 meV ），各种实验研究对该频率的归属存在着较大的争议。Nicol^[19]将其实验中观测到的 58meV 的谱峰指派为子表面氢的振动频率。但是，Schilbe 等^[6]认为实验中测得的 56 meV 的谱峰应是氢吸附于四重位产生。后来，在 HREELS 实验中^[5]，他们又发现，当覆盖度大于 $0.3L$ 时， 80meV 与 96meV 的谱峰变得很接近而无法区分；但是在所有覆盖度下的偏离镜面反射方向的(off-specular)实验中， 56 meV 的谱峰都可以观测到。因此， $50\text{-}56\text{meV}$ 和 85meV 应该不是由氢原子吸附在相同位置所产生的振动频率；另一方面， $50\text{-}56\text{meV}$ 的谱峰强度与 HREELS 实验中的其他谱峰相同甚至更高，这与子表面氢的振动谱峰强度应该较低的理论相矛盾。本文的计算结果显示： 62.37 meV 为氢原子在 H_f 位吸附产生的沿 $[2\bar{3}\bar{3}]$ 方向的平行振动频率。

另外，我们还发现了两个 $\lambda=0$ 的高对称子表面吸附位—四面体子表面位 H_1 和八面体子表面位 H_2 ，这与 HREELS 实验结果^[5]一致。图 3-1.2 中显示了这两个子表面态的吸

附几何。本文的计算结果显示：八面体子表面位的垂直振动频率为 160.98meV ，平行振动频率分别为 93.24meV 和 87.51meV ； 227.46meV 为四面体子表面位的垂直振动频率， 148.27meV 和 151.75meV 为平行振动频率。

根据本文的计算结果，我们推测氢原子在 Pd(311)面的吸附扩散机理如下：氢分子在 Pd(311)表面直接解离，解离形成的氢原子将吸附在较为稳定的吸附位，即结合能低的吸附位。从表 2 中我们可以看出，八面体位和四面体位的结合能最低（比如：八面体位为 4.91eV ，四面体位为 4.01eV ）。如果仅从结合能来看，两个子表面应该被优先占据。但是表面上的氢原子要扩散到表面之下的子表面位吸附，扩散通道较为曲折。因此，我们推测在低覆盖度下，解离的氢原子将主要占据四重位。实际上，Pd(311)面的四重位 H_4 是一个具有 5 配位的高对称位，且其位于表面之下，因此四重位对应的垂直振动频率较高 (216meV)，但是振动产生的谱峰强度很低，这样实验上就很难发现 216meV 的谱峰。我们期待在将来的实验中能观测到这个谱峰。随着覆盖度的升高，三重位也将被占据。但是由于临近四重位的影响，三重位 H_f 沿 $[2\bar{3}\bar{3}]$ 方向的平行振动频率减弱到 62.37meV ，但是垂直振动频率和沿 $[01\bar{1}]$ 方向的平行振动频率没有发生太大的变化，与 Pd(111) 表面类似。

为了直观的理解本文的计算结果，我们在距表面 -0.3\AA 处扫描了 H 在 Pd (311)表面吸附扩散的势能面图（见图 3-1.3），该图清楚地展示了表面吸附位以及 7 类不等价临界点的特性。从图中我们可以看到 H_h 和 H_4 之间的褶皱明显要多于 H_f 与 H_4 之间的，也就是说氢原子在 H_f 和 H_4 之间扩散要容易的多。

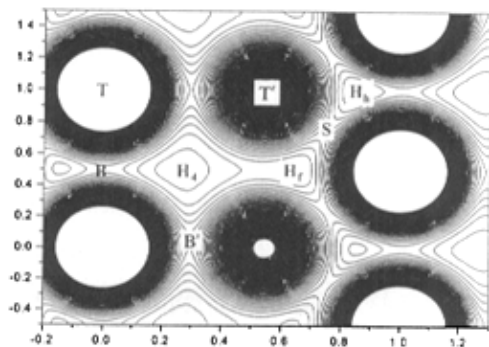


图 3-1.3 氢原子在 Pd(311)吸附扩散势能面 $Z=-0.3\text{\AA}$

4. 结论

本文应用 5-MP 方法对 H/Pd (311)体系进行了进一步的研究，计算结果表明：

(1) 氢原子在 Pd(311)表面存在三重和四重吸附态，从结合能来看，四重位更稳定，在低覆盖度下将被优先占据；随着覆盖度的升高，三重位也会被占据。四重位的垂直和

平行振动频率分别为 216meV 和~82meV；三重位 H_h 的垂直和平行振动频率分别为 121meV 和 ~90meV。这与近期的研究结果^[5]一致。

(2) 由于临近四重位的影响，三重位 H_f 沿 $[2\bar{3}\bar{3}]$ 方向的平行振动频率减弱到 62.37meV 但是垂直振动频率以及沿 $[01\bar{1}]$ 方向的平行振动频率所受的影响很小，与 (111) 面的很相似。

(3) 氢在 Pd(311)表面吸附还存在两个子表面位，一个为八面体位，在膺式四重位之下，位于第二层和第三层之间；另一个为四面体位，位于二重桥位之下。这与 Farias^[3]等的研究结果相吻合。

子表面氢的存在对表面吸附态必会产生一定的影响，但是这种影响究竟有多大？仅依靠本文的计算结果，我们无法估计，在以后的工作中，我们还将进行深入的研究。

【本部分内容已发表在 J. Phys. Chem. B 2004, Vol.108, 20160—20163】

参考文献

- (1) Wicke, E.; Brodowsky, H. in *Hydrogen in Metals*, Vol. 2, Alefeld, Eds.G.; Voelkl, J.;(Springer, Berlin, 1978) p.73
- (2) Farias, D.; Troger,H.; Patting, M.; Rieder, K. H. *Surf. Sci.* **1996**, 352—354, 155.
- (3) Farias, D.; Patting, M.; Rieder, K. H. *Phys. stat. sol. (a)* **1997**, 159, 255.
- (4) Rieder, K. H.; Stocker,W. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 126, 297
- (5) Farias, D.; Schilbe, P.; Patting, M.; Rieder, K. H. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 559.
- (6) Schilbe, P.; Farias, D.; Rieder, K. H. *Surf. Rev. Lett.* **1998**, 5, 473.
- (7) Farias, D.; Siebentritt, S.; Apel, R.; Pues, R.; Rieder, K. H. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 8254.
- (8) Apel, R.; Farias, D.; Rieder, K. H. *Surf. Rev. Lett.* **1995**, 2, 153.
- (9) Wang, Z. X.; Zhang, X. M.; Yu, Sh. Q. *Chin. J. Chem.* **2004**, 22, 811.
- (10) Wang, Z. X.; Jia, X. F.; Tian, F. H.; Chen, S. G. *Chin. J. Chem.* **2004**, 22, 152.
- (11) Farias, D.; Patting, M.; Rieder, K. H. *Surf. Sci.* **1997**, 385, 115.
- (12) Wang, Z. X.; Tian, F. H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 25, 6153.
- (13) Wang, Z. X.; Hao,C.; Zhang, J.S.; Han, E.S.; Chen, Z.G. *Acta Chim. Sin.* **1993**, 51, 417.
- (14) Zhang, J. S.; Zhang, W. X.; Wang, Z. X. *Acta Phys. Chimi. Sin.* **1996**, 12, 773.
- (15) Wang, Z. X.; Qiao, Q. A.; Chen, S. G.; Zhang, W. X. *Surf. Sci.* **2002**, 517, 29.
- (16) Wang, Z. X.; Zhang, J. S.; Yu, X. A.; Hao, C.; Chen, Z G.; Zhou, Y. Q. *Chin. J. Chem.* **1994**, 52, 209.
- (17) Wang Z X; Hao C; Zhang F; Zhang W X; Chen Z G. *Acta Phys.Chimi. Sin.* **1994**,10,121.
- (18) Tian, F. H.; Wang, Z. X. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 1392.
- (19) Nicol, J. M. *Phys. Rev. B* **1987**, 36, 9315.
- (20) Nyberg, C.; Tengstal, C. G. *Solid State Common*, **1982**, 44, 251.
- (21) Nyberg, C.; Tengstal, C. G. *Surf. Sci.*, **1983**, 126,163.
- (22) Ellis, T. H.; Morin, M. *Surf. Sci.*, **1989**, 216, L351.
- (23) Conrad, H.; Kordesch, M. E.; Scala, R.; Stenzel, W. J. *Electron Spectral. Related Phenomena*, **1986**, 38, 289.
- (24) Nicol, J.M.; Rush, J. J.; Kelley, R. D. *Surf. Sci.* **1988**, 197, 67.

第二节 氧分子在 Cu 表面的吸附和解离

摘要：本文应用原子和表面簇合物相互作用的 5 参数 Morse 势(5-MP)构造推广的 LEPS 势对 O_2 -Cu 分子体系进行了系统、全面的研究，分别获得了 O_2 分子在 Cu 的三个低指数面 (100)，(110) 和 (111) 上的吸附几何、结合能和振动频率等临界点性质；同时，我们应用表面分子解离限和晶面解离距的概念分析了三个低指数面上的解离机理。

关键词：5-MP 势，推广的 LEPS 势，表面吸附和解离，Cu(100),(110),(111)

1. 引言

氧分子在过渡金属表面的吸附和解离一直是表面科学界研究的焦点，不仅氧气的解离是各种金属腐蚀的首要步骤，而且氧气是许多重要的工业氧化过程的氧化剂，这些过程中过渡金属起着重要的异相催化作用^[1]。由于 Cu 晶体对于 CO 催化氧化为 CO_2 ，氨的氧化以及甲醇氧化脱氢为甲醛的催化作用，使得科学家对 O_2 与 Cu 的相互作用产生了浓厚的兴趣^[2]，对 O_2 在 Cu 表面的吸附和解离进行了大量的研究^[1-17]。

低覆盖度下， O_2 分子在 Cu (100) 面上易解离，只有随着覆盖度的增大，才发现有稳定分子态出现^[3,4]。在 0~100K，高覆盖度下，TDS^[3]谱中出现了三个峰，分别为多层吸附态，物理吸附态，化学吸附态。而低覆盖度下之出现一个脱附谱峰。化学吸附时，O-O 之间的键长为 1.52Å，物理吸附时 O-O 之间键长与气态分子键长几乎相同。Daalen^[4]等也认为低覆盖度下， O_2 分子平行表面吸附，直接在洞位解离。Yata^[5]等利用超声波分子膜技术 (supersonic molecular beam techniques) 研究 O_2 分子在 Cu(001)-(2√2×√2)-O 的吸附情况，认为高覆盖度下， O_2 分子在 Cu (100) 表面的解离属于前驱态解离机理，解离能为 0.33eV。Fischer 和 Whitten^[6]从理论方面对该体系进行研究后认为有一个 O 原子吸附在顶位，O-O 分子轴平行表面。

对于 O_2 在 Cu (110) 面上的解离机理，现在还不是很清楚，而且对于 O_2 在该面上吸附是否存在分子态还存在着争议^[7]。实验研究现已证实，在室温下，氧分子在 Cu(110) 面解离^[8-12]；低温下，Prabhakaran 和 Rao^[9] 在其 EELS 实验中发现了 $656cm^{-1}$ 的谱峰，认为 O_2 分子在 Cu(110)面上存在分子吸附态，该峰对应着 O-O 振动频率。但是 Mundemar 等^[13]在研究中只观测到氧原子的振动谱峰，他们认为 Prabhakaran 等^[9]发现的 $656cm^{-1}$ 的振动频率是由 H_2O 和 CO 污染了 Cu(110)表面所致。Liem 等^[7,14]的理论研究支持 Prabhakaran 等的观点，也认为在 Cu(110)存在分子吸附态。

O_2 在 Cu(111)面上具有较多的分子态^[15-18]。80K 时, Prabhakarand 等^[15]通过 EELS 实验发现 O_2 在 Cu 复晶上存在两种吸附态, O-O 振动频率分别为 610cm^{-1} 和 880cm^{-1} , 160K 时分子吸附态消失。Spitzer 等^[16]的 UPS(UV photospectroscopy)实验也发现分子吸附态在 160K 时消失; Iwasawa^[17]与其合作者采用 HREELS 方法研究了 O_2 在 Cu(111)面上的吸附情况, 100K 时, HREELS 中出现了 370cm^{-1} , 610cm^{-1} , 820cm^{-1} - 870cm^{-1} 三个谱峰, 他们认为 370cm^{-1} 为高覆盖度下氧原子在该表面的振动频率, 另外两个谱峰分别对应着第一过氧化吸附态 (peroxoI-like state) 和第二过氧化吸附态 (peroxoII-like state), 并且推测这两个过氧化态 O_2 分子均平行吸附于 Cu (111)面, 质心分别位于桥位和顶位。一些计算方法也对 O_2 -Cu(111)体系进行了研究, 最近 Xu^[18]等用密度泛函 (DFT) 方法研究了 O_2 分子在 Cu (111)面上的吸附和解离, 发现有两个不同的前驱态, 对应位置分别在 t-b-t 位、b-h(f)-b 位。第一个前驱态 O_2 分子平行吸附在 t-b-t 处, O_2 分子具有磁性, 应为超氧化态 (surperoxo-like state), O-O 之间的振动频率为 954cm^{-1} 。 O_2 分子平行吸附在 b-h(f)-b 位的前驱态, 无磁性, 应为过氧化态 (peroxo-like state), O-O 分子之间的振动频率为 729cm^{-1} 。

总结前面的实验及理论研究, 我们发现 O_2 在 Cu (100) (110) 面上容易解离, 而在面密度最大的 (111) 面上相对难解离。与氧分子在 Pd^[19]上的吸附和解离有一定的相似性。在对 O_2 -Pd^[19]体系的研究中, 我们首次提出了表面分子解离限和晶面解离距的概念, 并用其很好地解释了为什么氧分子在 (111) 面上比较难解离的问题。对于表面分子的解离, 原子对之间的距离 (或者说分子键长) 只有达到足够远来抵消原子间的侧相互作用, 才能解离形成原子吸附态。这样, 分子在表面的解离键的键长存在解离阈值 (threshold)。我们称该解离阈值为分子的表面解离限。也就是说, 表面分子的键长只有跨越解离限, 才能够解离^[19]。对于分子的表面解离, 催化表面上的任何位置都可能形成入射分子的解离吸附通道, 然而解离后的原子却不是表面任何地方都能吸附的, 因为原子的表面吸附有它确定的吸附几何。原子一般优先吸附在表面高对称位上。也就是说, 表面上只有存在未占据的相邻空白原子吸附位对时 (简称为表面空白对), 双原子分子表面解离才可能发生。显然, 吸附在相邻吸附位上的原子对之间的距离 (表面空白对的距离) 是分子解离吸附的最小距离, 我们称之为双原子分子的晶面解离距^[19]。晶面解离距的大小和金属的晶格常数及表面有关。只有晶面解离距大于表面解离限的晶面, 分子容易表面解离吸附, 否则比较困难。根据经验, 估计 O_2 分子的表面解离限约为气态分

子键长的 2 倍, 为 2—2.3 Å 左右。晶面解离距可以由晶格常数计算获得^[19]。

Cu、Pd 均属 FCC 型, 但是 Cu 的晶格常数较小, O₂ 在这两种金属上的吸附和解离有哪些相同又有哪些不同呢? 对 O₂-Pd 体系我们已经做了系统的研究^[19], 本文将在研究氧原子在 Cu 低指数面和台阶面上的吸附与扩散的基础上^[20], 用 5-MP 构造推广的 LEPS 势详细研究 O₂ 分子在 Cu 低指数面上的吸附和解离。我们用原子和表面簇合物相互作用 5 参数 Morse 势(简称 5-MP)方法成功研究了 O-Cu^[20], O-Ni^[21], O-Pd^[22] 等低指数表面及 O-Cu (211), (410)^[20]、O-Ni(510), (115)^[21]、O-Pd (311)^[22]等台阶面吸附体系, 获得了非常好的结果。同时我们又用 5-MP 势构造的推广 LEPS 势成功研究了 O₂-Pd^[19]、CO-Ni^[21]和 H₂-Ni^[23]相互作用体系。

2. 簇合物模型

金属 Cu 为 FCC 晶格结构, 晶格常数为 $a_0=0.3615\text{nm}$, 考虑金属表面晶胞的平移对称性和局部点群对称性, 以及吸附原子边界效应, 我们一般至少取 5 层原子, 每层原子至少取 6 行×6 列来构造金属表面簇合物, 也就是说, 表面簇合物大约至少需要 400—500 个原子来模拟。

图 3-2.1 中, T 代表顶位, H 代表洞位, B 为桥位, 对 Cu (111)体系中, H'代表洞位下面有第二层金属铜原子的三重位 (hcp), H 代表洞位下面没有第二层铜原子的三重位 (fcc)。对 Cu (110)体系, LB 代表长桥位, SB 代表短桥位, H₃ 代表 Cu (111) 微面上的三重位, 即赝式三重位。

本文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 3-2.1 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。双原子分子在表面上运动具有 6 个自由度, 坐标有多种定义。本文取双原子的质心为格子坐标原点, 用于分子在簇合物表面的定位。而分子取极坐标, 其中 θ 为双原子 (O-O) 分子轴与 z 轴的夹角, φ 代表双原子 (O-O) 分子轴与 x 轴的夹角。因此体系势函数 $E(x, y, z, r, \theta, \varphi)$ 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 Hessian 矩阵。本文用 Hessian 矩阵负本征值的个数 λ 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, $\lambda=1$ 的临界点对应着体系的过渡态, 这是我们最关心的临界点。体系存在两种 $\lambda=0$ 的稳定态: 一是分子的表面吸附态, 二是分子解离的原

子吸附态。对于原子吸附态我们已经作过系统的研究^[20]，本文主要研究分子的表面吸附态。对于分子吸附体系，存在两种 $\lambda=1$ 的过渡态。负本征值出现在分子的质心坐标处的临界点，形成分子的扩散过渡态。若负本征值出现在分子极坐标处的临界点，统称为分子的构型过渡态。其中只有负本征值出现在分子极坐标的键长处临界点，才是分子的解离过渡态。在此我们主要研究分子的吸附和解离，所以只关心 $\lambda=0$ 和 $\lambda=1$ 的态。

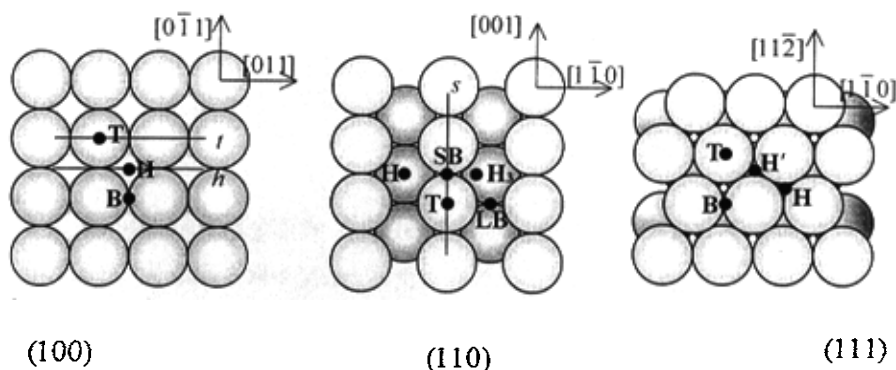


图 3-2.1 低指数簇合物模型及吸附位

3. 结果和讨论

我们已经获得了 O-Cu 表面体系的 5 参数列于表 1^[20]，本文又依照实验信息优化得到 sato 参数分别为 $\Delta_{O-Cu} = -0.153$ ， $\Delta_{O-O} = 0.312$ 。氧分子的 Morse 参数从光谱数据选取，气态氧分子的键长为 1.21\AA ，振动频率为 1555cm^{-1} ^[26]。理论的计算结果列于表 2 中。其中 E_b 代表结合能， f_{O-O} 代表 O-O 键的本征振动， Z_{O1-Cu} ， Z_{O2-Cu} 分别为靠近 Cu 表面的氧原子和远离 Cu 表面的氧原子距 Cu 表面的距离， R_{O2-Cu} 为 O_2 分子的质心到 Cu 表面的距离， R_{O-O} 为临界点处 O-O 键的键长， λ ， θ 和 φ 的意义如前所述。表 3 为本文计算结果和文献中实验、理论结果的比较。

表 1. O-Cu 表面体系 5 参数

体系	D/eV	$\beta/\text{\AA}^{-1}$	$R_0/\text{\AA}$	$Q_1/\text{\AA}$	$Q_2/\text{\AA}$
O-Cu	0.98	2.17	2.02	1.45	0.18

表 2. O₂-Cu 表面体系临界点特性的计算结果

体系	吸附位	λ	E_b (eV)	f_{O-O} (cm ⁻¹)	Z_{O1-Cu} (Å)	Z_{O2-Cu} (Å)	R_{O-O} (Å)	R_{O2-Cu} (Å)	θ (°)	φ (°)
O ₂ -Cu (100)	H1	1	2.67	1109	0.1	1.45	1.35	0.78	0	-4
	H2	1	2.16	536	1.4	1.4	1.45	1.4	90	0
	BHB	2	1.63		1.51	1.51	2.6	1.51	90	0
	S	2	2.21		0.82	1.95	2.2			
O ₂ -Cu (110)	H ₃ -H-H ₃	0	2.85	649	0.669	1.23	1.47	0.95	67	0
	LB	1	1.56	979	0.2	1.56	1.36	0.88	0	-17
	H ₃	1	0.81	1029	0.65	1.98	1.34	1.31	5	0
	H ₃ -SB	1	2.63		0.679	1.51	2.32			
	H ₃ -LB	1	2.70		0.378	1.52	2.53			
O ₂ -Cu (111)	H	1	0.14	832	1.34	2.68	1.35	2.01	0	-72
	H'	1	0.15	833	1.33	2.68	1.35	2.01	0	21
	H-B-H	0	3.58	597	1.36	1.36	1.57	1.36	90	90
	H-BB-H	1	3.11		1.35	1.49	1.97			

表 3. O₂-Cu 体系的临界点特性的计算结果与文献值的比较

	体系	实验值	理论值	本文
f_{O-O} (cm ⁻¹)	O ₂ -Cu(110)	656[9]		649
		610(peroxo-I)[15,17]	729(peroxo)[18]	597
	O ₂ -Cu(111)	810-870(peroxo-II)[17]	789(H') [18]	832(H), 833(H')
		880(peroxo-II) [15]	954(superoxo)[18]	
R_{O2-Cu} (Å)	O ₂ -Cu(110)		1.04(H)[14]	0.95(H)
R_{O-O} (Å)	O ₂ -Cu(111)	1.65(peroxo-I)[16]	1.32(B)[18]	1.57(H-B-H)
		1.48(peroxo-II)[16]	1.47(H),1.48(H')[18]	1.35(H, H')
	O ₂ -Cu(110)		1.54(H)[14]	1.47(H ₃ -H-H ₃) 1.41(LB)[14]

3.1 O₂在Cu(111)面上的吸附

(111)面是面心立方(FCC)金属三个低指数面中面密度最大的一个面, O₂在该面上的吸附解离相对比较复杂, 因而, O₂与Cu(111)面的相互作用一直是各种实验及理论方法研究的焦点, 这些研究给出了大量的分子吸附态信息。本文在零覆盖度下计算获得了O₂在Cu(111)面吸附的临界点特性, 并将部分临界点特性列于表2中。

本文的计算结果表明: 存在唯一的 $\lambda=0$ 的分子吸附态, 即质心投影在B位, 两个O原子分别位于相邻晶胞的三重洞位H上, 分子轴平行表面, O-O之间的振动频率为 597cm^{-1} , O-O之间的键长为 1.57\AA , 此时两个氧原子仍然存在分子的侧相互作用, 没有发生解离, 以分子态形式吸附。在这里定义该态为H-B-H态。两个 $\lambda=1$ 构型过渡态(θ 的本征值为负)出现在H(fcc)和H'(hcp)位, 此时O₂垂直吸附在H和H'位上, 定义为H和H'态。从表2中可以看出, 这两个态的临界点性质几乎相同, 质心高度均为 2.01\AA , O-O之间的键长均为 1.35\AA , 与表面的结合能分别为 0.14 和 0.15eV , O-O伸缩振动频率分别为 832cm^{-1} 和 833cm^{-1} , 实验上仅从振动频率等信息是无法区分这两个态的, 因而可以将其看作等价态。

实验^[15-17]和理论^[18]研究一致认为O₂在Cu(111)表面存在两种吸附态, 实验发现的第一过氧化吸附态(peroxoI-like state)O-O伸缩振动频率为 610cm^{-1} ^[17], 质心投影在B位, 分子轴平行表面, 本文的理论结果所得分子态H-B-H与其非常相近。随着覆盖度的增加, $\lambda=1$ 的构型过渡态H和H'转化为稳定的分子吸附态, 该态的振动频率 832cm^{-1} , 833cm^{-1} 与实验数据 880cm^{-1} ^[15], $820-870\text{cm}^{-1}$ ^[17]吻合的很好, 也就是说与实验发现的第二过氧化吸附态(peroxoII-like state)相一致。DFT方法^[18]发现的两个分子态定义为过氧化态(peroxo-like state)和超氧化态(surperoxo-like state), O-O之间的振动频率分别为 729cm^{-1} , 954cm^{-1} 。

与O₂-Pd(111)^[19]不同, 在Cu(111)上我们没有搜索到垂直吸附B位扩散过渡态, 这可能与Cu晶格常数比Pd小有一定的关系, 但是O₂-Cu(111)体系同样出现了丰富的具有可观测寿命的分子态, 说明O₂在Cu(111)面上也难解离。

在O₂-Pd^[19]体系的研究中, 我们已经指出面分子的键长只有跨越解离限, 才能够解离。(111)面的晶面解离距为 $\frac{\sqrt{6}}{6}a_0$, 远远小于分子表面解离限, H-B-H分子吸附态很难解离。对于H和H'等分子过渡态, 无论是卧倒还是扩散卧倒($\theta=90^\circ$), 只能变成H-B-H

分子吸附态。因此，只有 $\lambda=0$ 的H-B-H才是表面解离的前驱态。H-B-H态的解离与 O_2 在Pd(111)上的解离相似，沿分子轴线的解离，由于需要跨越顶位，所以遭遇到强排斥势构成的高势垒。为了更清楚地描述该过程，我们固定一个O原子在三重洞位H，从 $0\sim 90^\circ$ 变化 θ 和O-O键长，扫描了 O_2 沿分子轴解离的势能面示意图，势能面的能量间隔为 $0.2eV$ ，如图3-2.2所示。从势能面中我们可以看出， O_2 解离需要跨越的势垒高达 $2.0eV$ ，因此，O原子沿此方向扩散几乎是不可能的，只有通过原子对中一个原子在合适方向表面扩散，获得低垒解离通道。表2中的H-BB-H态就是搜索到的 $\lambda=1$ 的H-B-H分子态的解离过渡态(r的本征值为负)。该态的构型为一个O原子吸附在三重位H，另一个氧原子扩散到次近邻桥位B(如图3-2.3所示)。分子态H-B-H，经由原子扩散到解离过渡态H-BB-H，需要跨越 $0.47eV$ 的势垒，形成原子解离吸附在间邻晶胞的三重位。由此可知， O_2 分子的表面解离吸附主要依靠前驱态H-B-H态解离通道，而该解离通道又具有较高的势垒。因而H-B-H成为高寿命的前驱态。

分子吸附态。因此，只有 $\lambda=0$ 的H-B-H才是表面解离的前驱态。H-B-H态的解离与 O_2 在Pd(111)上的解离相似，沿分子轴线的解离，由于需要跨越顶位，所以遭遇到强排斥势构成的高势垒。为了更清楚地描述该过程，我们固定一个O原子在三重洞位H，从 $0\sim 90^\circ$ 变化 θ 和O-O键长，扫描了 O_2 沿分子轴解离的势能面示意图，势能面的能量间隔为 $0.2eV$ ，如图3-2.2所示。从势能面中我们可以看出， O_2 解离需要跨越的势垒高达 $2.0eV$ ，因此，O原子沿此方向扩散几乎是不可能的，只有通过原子对中一个原子在合适方向表面扩散，获得低垒解离通道。表2中的H-BB-H态就是搜索到的 $\lambda=1$ 的H-B-H分子态的解离过渡态(r的本征值为负)。该态的构型为一个O原子吸附在三重位H，另一个氧原子扩散到次近邻桥位B(如图3-2.3所示)。分子态H-B-H，经由原子扩散到解离过渡态H-BB-H，需要跨越 $0.47eV$ 的势垒，形成原子解离吸附在间邻晶胞的三重位。由此可知， O_2 分子的表面解离吸附主要依靠前驱态H-B-H态解离通道，而该解离通道又具有较高的势垒。因而H-B-H成为高寿命的前驱态。

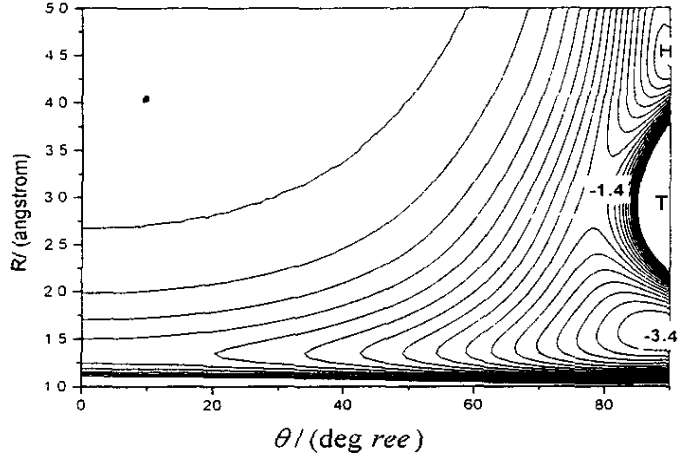


图3-2.2 O_2 在Cu(111)表面沿分子轴方向解离势能面示意图($R-\theta$)($\varphi=90^\circ$)

分子态的解离过渡态(r的本征值为负)。该态的构型为一个O原子吸附在三重位H，另一个氧原子扩散到次近邻桥位B(如图3-2.3所示)。分子态H-B-H，经由原子扩散到解离过渡态H-BB-H，需要跨越 $0.47eV$ 的势垒，形成原子解离吸附在间邻晶胞的三重位。由此可知， O_2 分子的表面解离吸附主要依靠前驱态H-B-H态解离通道，而该解离通道又具有较高的势垒。因而H-B-H成为高寿命的前驱态。

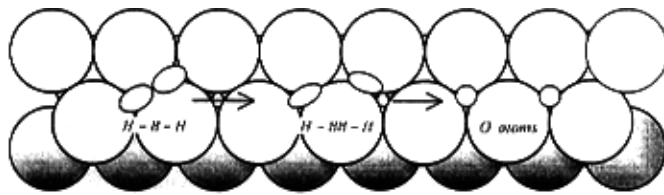


图3-2.3 O_2 在Cu(111)表面解离示意图

3.2 O₂ 在 Cu(110) 面上的解离吸附

Cu(110) 面是由 (111)面和(11 $\bar{1}$)面对顶形成的锯齿面，表面存在沿[1 $\bar{1}$ 0]晶轴方向对称的锯齿沟槽，是低指数面中最粗糙的表面。表面晶胞存在双吸附位，长桥位 LB 和甌式三重位 H₃ (见图 3-2.1)。本文将搜索到的 $\lambda < 2$ 分子态临界性质列于表 2 中。其中只找到一个 $\lambda = 0$ 的分子吸附态，定义该唯一的分子吸附态为 H₃-H-H₃ 态。该态的吸附几何为：分子轴沿[1 $\bar{1}$ 0]晶轴方向倾斜表面吸附，倾角 θ 为 67°，质心投影在四重洞位 H 上，两个原子位于相邻的甌式三重位 H₃ 处，O-O 之间的振动频率为 649cm⁻¹，这与 Prabhakaran 和 Rao 在 EELS^[9]实验中发现的 656cm⁻¹ O-O 振动频率非常吻合。另外还发现两个 $\lambda = 1$ 的分子构型过渡态，其中一个垂直吸附于长桥位 (θ 的本征值为负)，定义为 LB 态；另一个稍微倾斜吸附 ($\theta = 5^\circ$, $\varphi = 0^\circ$) 吸附在甌式三重位 (θ 的本征值为负)，定义为 H₃ 态。其它临界性质见表 2。

由于 Cu(110)面存在原子双吸附位，因此提供了多类表面空白对。分析表面几何结构可知，相邻晶胞构成的表面空白对，其晶面解离距都大于分子解离限。只有晶胞内的 H₃-H₃ 空白对的晶面解离距明显小于分子解离限，因而形成分子吸附态 H₃-H-H₃。但是该态的寿命很短，下面将进一步分析。

在 O₂-Pd(110)体系中，O₂ 平行吸附表面，分子态只有沿[001]沟槽方向解离才存在低能解离通道^[19]。O₂-Cu(110)体系，由计算结果可以看出，分子吸附态 H₃-H-H₃ 在表面上存在两条低能解离通道，分别沿[001]和[1 $\bar{1}$ 0]方向，在表 2 中的 $\lambda = 1$ 的 H₃-LB 和 H₃-SB 就是搜寻到的分子解离过渡态。其中一个 O 原子位于 H₃ 位，当另一个 O 原子沿[001]方向越过相邻的 LB 位，原子间距达到 2.53Å 时，形成分子解离过渡态 H₃-LB (r 的本征值为负)；当另一个 O 原子沿[1 $\bar{1}$ 0]方向越过相邻的 SB 位，原子间距达 2.32Å 时，形成分子解离过渡态 H₃-SB(r 的本征值为负)。从分子吸附态 H₃-H-H₃ 跨越解离过渡态 H₃-LB 和 H₃-SB，所需势垒分别为 0.15 和 0.22eV，这与 Jiu-yuan 等^[27]的理论研究所得 O₂ 在 Cu(110)面上的解离势垒为 0.11eV 很接近。显然，分子吸附态 H₃-H-H₃ 是个亚稳定的分子解离前驱态，只能在低温下存在，温度升高则很容易解离，与实验研究^[8,9]符合。分子吸附态 H₃-H-H₃ 的解离过程，6 个自由度都要改变，很难精确描述。因此我们将一个 O 原子固定在 H₃ 位吸附，另一个 O 原子转向并沿[1 $\bar{1}$ 0]沟槽方向表面扩散，跨越 H₃-SB

势垒，吸附在相邻晶胞的 H_3 位，从而完成前驱态 H_3-H-H_3 的解离吸附（如图 3-2.4 所示，其中(a)为侧视图，(b)为俯视图）。

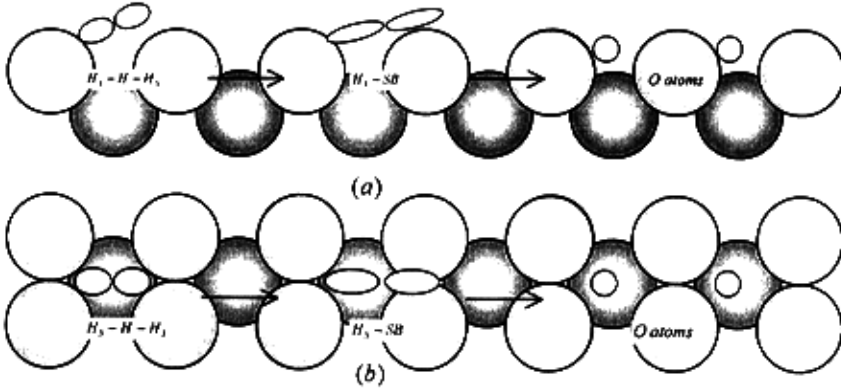


图 3-2.4 O_2 在 $Cu(110)$ 表面解离示意图
(a) 侧视图 (b) 俯视图

为了更清楚地描述该过程，我们固定一个 O 原子在 H_3 位，从 $0-90^\circ$ 变化 θ 和 O-O 键长，扫描了势能面示意图，如图 3-2.5 所示。该势能面示意图表明，当分子轴转到平行于表面时，分子吸附态 H_3-H-H_3 很容易解离，对扩散的氧原子而言，相邻晶胞的两个三重位是等价的。接着我们以分子平行表面的构型搜索了表面的分子解离通道。图 3-2.1(110)中简单地标出了一条分子解离线 s 线，称为短桥位线。质心位于短桥位线附近入射的分子存在分子表面直接解离通道，解离原子吸附在相邻和相间晶胞的 LB 或 H_3 。质心位于洞位附近入射的分子存在沿 $[001]$ 方向表面直接解离通道，解离原子吸附在相邻的 LB 位。分子构型过渡态 H_3 和 LB 为卧倒式解离吸附，前者占据相邻晶胞 H_3 位，后者占据相邻 LB 位。因此 H_3 和 LB 是瞬间寿命极不稳定的构型过渡态。

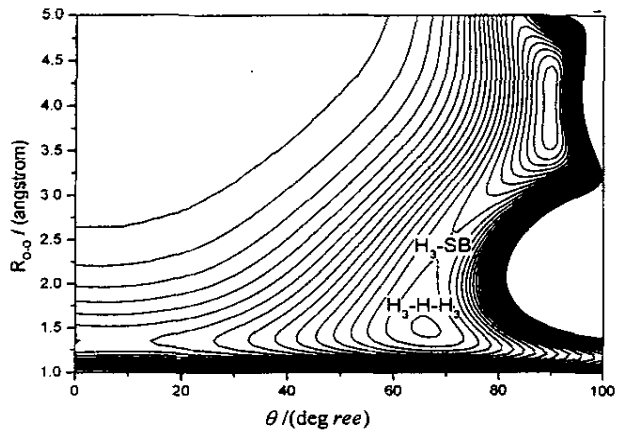


图 3-2.5 O_2 在 $Cu(110)$ 表面解离的势能面

我们以前的研究已表明入射表面的 O_2 平行吸附在 Pd(110)表面^[19]；查阅了大量的文献后，我们发现在 Ag(110)^[28-30]、Pt(110)^[31,32]表面 O_2 均为平行吸附。但是本文对 Cu 的计算结果显示， O_2 倾斜的吸附在表面上形成分子吸附态 H_3-H-H_3 ，而非平行吸附^[14]。为什么会出现这种情况呢？分析这几种金属的晶格常数可以发现 $Cu < Pd < Pt < Ag$ ，可能由于 Cu 的晶格常数较小， O_2 吸附时受到空间的限制，使得倾斜吸附更为稳定，而其余的三种金属晶格常数较大， O_2 倾向于平行吸附。

3.3 O_2 在 Cu(100) 面上的解离吸附

与 Pd(100)相似^[19]，在 Cu(100)面上我们没有找到 $\lambda=0$ 的分子表面吸附态。对于 Cu(100)面，原子只有单吸附位，只有一类相邻晶胞构成的表面空白对。晶面解离距为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a_0$ ，显然大于表面解离限。入射的 O_2 很容易解离吸附。但是，在四重洞位 H 处发现了两个 $\lambda=1$ 的过渡态，定义为 H1 和 H2 态。H1 态为表面分子构型过渡态(θ 的本征值为负)，此时 O_2 分子垂直吸附在洞位 H 上，结合能为 2.67eV；O-O 键长拉伸到 1.35Å，随着键长的拉伸键能也随着减弱，O-O 之间的振动频率为 1109 cm^{-1} 。H2 态为表面分子扩散过渡态（质心 x 的本征值为负），此时 O_2 分子平行吸附在洞位 H 上，结合能较低为 2.16eV；O-O 键长已拉伸到 1.45Å，O-O 之间的伸缩振动频率下降为 536 cm^{-1} 。H2 的伸缩频率反常的低，是个极不稳定的过渡态。本文理论结果表明，低覆盖下 Cu(100)面上不存在分子吸附态，只能找到 $\lambda=0$ 的分子解离的原子吸附态，此时两个原子吸附在相邻晶胞的四重洞位，这与文献[3.4]结论一致。

Daalen^[4]等曾指出低覆盖度下， O_2 分子平行表面吸附，直接在洞位解离。分子平行表面的解离通道有无数条，但结果表明，只存在两种典型的表面解离通道。在图 3-2.1 (100)面上，我们简单地标出了两条典型的分子解离线，称 t 为桥位线，h 为洞位线。通过数十条解离通道分析发现，质心位于桥位线附近入射表面，给出分子表面直接解离通道；而质心位于洞位线附近入射表面，给出分子表面前驱态解离通道。本文计算所得垂直吸附的 H1 态不稳定(θ 的本征值为负)，很容易地卧倒解离($\theta=90^\circ$)。那么卧倒解离沿什么方位进行呢？经分析发现：沿 H-B-H 方向的解离不需要活化能，解离过程与 O_2 -Pd(100)体系相似^[19]；但是沿 H-T-H 方向解离，则需要跨越顶位，势垒为 0.46eV，表 2 中的 S 态即为搜索到的解离过渡态。

本文的理论结果表明：在低覆盖下，入射表面的 O_2 分子不能形成具有可观测寿

命的分子吸附态, 只能解离吸附有序或无序地形成四重原子吸附态; 随着覆盖度的增加, 表面吸附原子和分子之间的相互作用使得 H1 态转化为具有可观测寿命的吸附态; 而侧相互作用使得低结合能的 H2 态只能转化成 H1 态才能存在。这与以前的研究^[3-5]相符。并且与 O₂ 在 Pd(100) 面上的吸附解离情况很相似^[19]。

4. 总结

本篇文章主要是在研究氧原子在 Cu 低指数面和台阶面上的吸附与扩散的基础上^[20], 用 5-MP 构造推广的 LEPS 势进一步研究 O₂ 分子在 Cu 低指数面上的吸附和解离机理。本文的计算结果表明:

(1) O₂ 在 Cu(100)面上以直接解离为主, 低覆盖度下没有分子吸附态, 在四重洞位出现 H1 和 H2 的过渡态, 随着覆盖度的增加, 表面吸附原子和分子之间的相互作用使 H1 转化为分子吸附态, O₂ 在 Cu(100)面上的解离机理以前驱态为主, 这和实验研究结果^[3-5]相同, 与 O₂-Pd(100)很相似^[19];

(2) 低温低覆盖度下, O₂ 倾斜吸附在 Cu(110)面, 倾角 $\theta=67^\circ$, 表面存在唯一分子吸附态 H₃-H-H₃, O-O 振动频率为 649cm^{-1} , 与 EELS 实验^[9]及理论研究^[7,14]一致。该态在表面存在两条低能解离通道, 分别沿[001]和 $[1\bar{1}0]$ 方向, 解离势垒分别为 0.15 和 0.22eV。

(3) O₂ 在 Cu(111)面上以吸附为主, 低覆盖度下, 存在 H-B-H 分子态, O-O 振动频率为 597cm^{-1} , 随着覆盖度的增加, H 和 H'态转化为稳定态, O-O 振动频率为 832cm^{-1} , 833cm^{-1} ; 本文的结果很好的解释了实验上发现的两种分子吸附态类型^[15-17]。

(4) 本文再次用表面分子解离限和晶面解离距的概念分析了 O₂ 在 Cu(100), (110) (111) 面上的吸附和解离; 同时, 我们推测 O₂ 在金属表面的吸附几何可能与金属的品格常数有一定的关系。

参考文献

- (1) Nolan, P. D.; Wheeler, M. C.; Davis, J. E.; Mullins, C. B. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 798.
- (2) Carley, A. F.; Davies, P. R.; Mariotti, G. G.; Read, S. *Surf. Sci.* **1996**, *364*, L525.
- (3) Yokoyama, T.; Arvanis, D.; Lederer, T.; Tischer, M.; Tröger, L.; Baberschke, K. *Phys Rev. B* **1993**, *48*, 15405.
- (4) van Daelen, M. A.; Neurock, M.; van Santen, R. A. *Surf. Sci.* **1998**, *417*, 247.
- (5) Yata, M.; Yuki, U. *S. J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3075.
- (6) Fischer, C. R.; Whitten, J. L. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 5745.
- (7) Liem, S. Y.; Clarke, J. H. R.; Kresse, G. *Computational Materials Science* **2000**, *17*, 133.
- (8) Spitzer, A.; Luth, H. *Surf. Sci.* **1982**, *118*, 121.
- (9) Prabhakaran, K.; Rao, C. N. R. *Surf. Sci.* **1988**, *198*, L307.
- (10) Mundenar, J. M.; Plummer, E. W.; Sneddon, L. G.; Baddorf, A. P.; Zehner, D. M.; Gruzalski, G. R. *Surf. Sci.* **1988**, *198*, L309.
- (11) Wander, A. *Surf. Sci.* **1989**, *216*, L347.
- (12) Rajumon, M. K.; Prabhakaran, K.; Rao, C. N. R. *Surf. Sci.* **1990**, *233*, L237.
- (13) Mundenar, J. M.; Baddorf, A. P.; Plummer, E. W.; Sneddon, L. G.; Didio, P. A.; Zehner, D. M. *Surf. Sci.* **1987**, *188*, 15.
- (14) Liem, S. Y.; Clarke, J. H. R.; Kresse, G. *Surf. Sci.* **2000**, *459*, 104.
- (15) Prabhakaran, K.; Sen, P.; Rao, C. N. R. *Surf. Sci.* **1986**, *177*, L971.
- (16) Spitzer, A.; Luth, H. *Surf. Sci.* **1982**, *118*, 136.
- (17) Sueyoshi, T.; Sasaki, T.; Iwasawa, Y. *Surf. Sci.* **1996**, *365*, 310.
- (18) Xu, Y.; Mavrikakis, M. *Surf. Sci.* **2001**, *494*, 131.
- (19) Wang, Z. X.; Jia, X. F.; Wang, R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5424.
- (20) Wang, Z. X.; Tian, F. H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6153.
- (21) Wang, Z. X.; Qiao, Q. A.; Chen, S. G.; Zhang, W. X. *Surf. Sci.* **2002**, *517*, 29.
- (22) Wang, Z. X.; Jia, X. F.; Tian, F. H.; Chen, S. G. *Chin J of Chem.* **2004**, *22*, 152.
- (23) Wang, Z. X.; Zhang, J. S.; Yu, X. A.; Hao, C.; Chen, Z. Q. *Acta Physico-Chem. Sinica* **1994**, *10*, 915.
- (24) McCreey, J. H.; Wolken, Jr. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2340.

- (25) McCreey, J. H.; Wolken, Jr. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2316.
- (26) Gland, J. L.; Sexton, B. A.; Fisher, G. B. *Surf. Sci.* **1980**, *95*, 587.
- (27) Ge, J. Y.; Dai, J. Q.; Zhang, J. Z. H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11432.
- (28) Gravi, P. A.; Bird, D. M.; White, J. A. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3933.
- (29) Prince, K. C.; Paolucci, G.; Bradshaw, A. M. *Surf. Sci.* **1986**, *175*, 101.
- (30) Lin, J. H.; Garrison, B. J.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 2904.
- (31) Schmidt, J.; Stuhlmann, Ch.; Ibach, H. *Surf. Sci.* **1993**, *284*, 121.
- (32) Ohno, Y.; Matsushima, T.; Tanaka, S.; Yagasaki, E.; Kamada, M. *Surf. Sci.* **1992**, *275*, 281.

【本节内容已发表在 J. Phys. Chem. B 2005, Vol.109, 5739—5745】

附：硕士期间撰写及发表的文章

1 “氧原子在 Mo 低指数表面及 (211) 高指数面上的吸附和振动”

刁兆玉, 韩玲利, 王泽新 化学学报, 2004, 62(15), 1397

2 “Theoretical Study of Adsorption Site and State for Hydrogen Atom on Pd (311)”

HAN, Ling-Li; DIAO, Zhao-Yu; WANG, Ze-Xin; ZHANG, Xiao-Ming

J. Phys. Chem. B 2004, 108, 20160

3 “The adsorption and dissociation of O₂ on Cu low-index surfaces”

DIAO, Zhao-Yu; HAN, Ling-Li; WANG, Ze-Xin; DONG, Chen-Chu

J. Phys. Chem. B 2005, 109, 5739

4 “The Theoretical Studies of Adsorption and Diffusion of N Atoms on Cu Low-index Surface”

DIAO, Zhao-Yu; ZHANG, Xiao-Ming; WANG, Ze-Xin; HAN, Ling-Li

Chinese Journal of Chemistry 2004, 22, 1225

5 “氧原子在 Pt(s)-[n(111)×(100)]型台阶面上的吸附和振动”

刁兆玉, 董晨初, 王泽新, 韩玲利, 郝策 物理化学学报, 2004, 20(12), 1445

6 “氧原子在 W 低指数表面及 (211) 高指数面上的吸附和振动”

韩玲利, 刁兆玉, 王泽新 刘承立 催化学报, 现处审稿中

致谢

本论文是在王泽新教授的亲切关怀和悉心指导下完成的。三年来，导师渊博的学识、严谨的治学态度、孜孜以求的敬业精神和一丝不苟的工作态度使我受益匪浅，感受至深。在论文的选题直至完成过程中，王老师付出了辛勤的劳动，给予了无私的帮助。在此，本人谨向王老师表示衷心的感谢。

三年来，导师组的陈德展教授、刘奉岭教授、石敬民教授，辛寅昌教授、李怀祥教授以及物理化学教研室的刁兆玉老师、周武老师等人在学习上和论文写作过程中给了我精心的指导和无私的帮助，使我在理论素养和科研能力等方面都有很大的进步和提高，在此，谨向各位老师表示最诚挚的谢意。

本实验组是一个团结向上的集体，在此，感谢师姐张晓明、庞雪辉、贾祥凤，师妹张静，丰慧以及董展初、于帅芹、张霞、吴海霞、丁怡等 2002 级各位同学在学习和生活上对我的关心和帮助。

感谢鲁绍芬老师、张鸿雁老师、蔡洪光老师、于晓菲老师和的辛勤劳动和无私奉献。感谢柳君老师和胡终梅老师的辛勤劳动和热心支持。

感谢我的先生刘承立对我的关心和鼓励。

特别感谢我的父母给予我的全力的支持与呵护。

最后，向三年来所有给予我支持和帮助的领导、老师、同学和亲友致以衷心的感谢和最美好的祝愿！

韩玲利

2005年4月12日