

• 研究论文 •

原子氧在 Ru 低指数面及 $(11\bar{2}0)$, $(11\bar{2}1)$ 台阶面上的吸附

刁兆玉^a 庞雪辉^{a,b} 王泽新^{*,a} 郝策^c

^a 山东师范大学化学系 济南 250014)

^b 中国海洋大学化学化工学院 青岛 266003)

^c 大连理工大学化学系 大连 116024)

摘要 利用原子与表面簇合物相互作用的 5 参数 Morse 势方法(简称 5-MP)系统地研究了 O-Ru 低指数面及 Ru $(11\bar{2}0)$, $(11\bar{2}1)$ 台阶面体系, 获得了吸附几何、结合能、振动频率等临界点特性, 所得相关数据与实验结果非常吻合. 并且通过理论计算及原子吸附态振动指纹的遗传、遗传特性预言了氧原子在 Ru $(11\bar{2}1)$ 台阶面的吸附. 本文认为氧原子在 HCP 晶格的金属表面上的吸附倾向于三重位.

关键词 O-Ru 体系; 5-MP 势; 台阶面; 表面吸附; 振动指纹; 频率

Adsorption of O Atom on Ru Low Index and $(11\bar{2}0)$, $(11\bar{2}1)$ Stepped Surfaces

DIAO, Zhao-Yu^a PANG, Xue-Hui^{a,b} WANG, Ze-Xin^{*,a} HAO, Ce^c

^a Department of Chemistry, Shandong Normal University, Jinan 250014)

^b College of Chemistry, Ocean University of China, Qingdao 266003)

^c Department of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract The O-Ru low index surface systems and the Ru $(11\bar{2}0)$, $(11\bar{2}1)$ stepped surface ones were studied by means of the 5-parameter Morse potential theory. The interaction between an adatom and the surface cluster (5-MP), and the correlative data about the adsorption geometry, binding energy, eigenvibration, *etc.* were obtained, which agree well with the experimental and theoretical results. And what is more, this work predicted the adsorption of O atom on Ru $(11\bar{2}1)$ stepped surface by the theoretical calculation and the inheritance and transformation of the vibration fingerprint property for atomic adsorption state. The factor has also considered that the O atom has the tendency to adsorb at 3-fold site on the HCP crystal.

Keywords O-Ru system; 5-parameter Morse potential; stepped surface; surface adsorption; vibration fingerprint; frequency

金属表面上化学吸附的研究对于认识和了解多相催化领域中所涉及的化学反应的基本步骤具有重要意义^[1], 而且金属晶体氧化反应一直以来是一个引人注目的课题^[2]. 由于显著的晶体特征, 钌在实验及理论研究中非常常见^[3]. 钌晶体氧化对于诸多不同的领域有着重要意义, 如光学薄膜、晶体电镀、晶体相转化、综合电

路设计等, 然而相关于 Ru 晶体上的氧化层的形成、生长及分解的基本研究还是很少的^[4], 因而目前为止, 尽管科学家们利用 HREELS^[1,3-8], TPD^[4-6], LEED^[4,5,9-12]等实验技术以及 DFT^[9,13]等理论对 O-Ru 体系进行了不同程度的研究, 然而氧在钌表面上吸附信息仍然非常稀少.

* E-mail: wangzexin@sdu.edu.cn; Tel: 0531-6182548.

Received June 14, 2004; revised January 20, 2005; accepted May 10, 2005.

山东省自然科学基金(No. Y2002B09)资助项目.

对 Ru(0001)表面的研究相对详实且结论亦较为一致. 科学家们对氧原子在 Ru(0001)面的吸附情况进行了有效客观的研究, 得出氧原子吸附在 hcp 三重位上, 同时产生范围在 54~81, 53~68 meV 的平行及垂直振动频率. 同时测得了氧吸附在 hcp 位时的吸附高度、键长. DFT^[9,13,14]理论研究得出氧原子吸附在 hcp 洞位上, 并得出了不同吸附位的吸附高度, 键长以及结合能.

对 Ru(10 $\bar{1}0$)表面的研究很少, 目前为止只发现 Schwegmann 等^[14]综合运用 LEED, DFT, HREELS 理论及技术进行的较为全面的研究. LEED 研究^[9]得出氧原子在表面形成 $c(2 \times 2)-2O$, $(2 \times 1) p2 mg-2O$ 表面相时将沿密堆积行占据 hcp 三重位, 沿沟槽方向形成之字链, 并得到吸附高度、键长等实验数据; HREELS^[14]研究得出原子氧在此吸附状态下产生的振动频率为 64, 67 meV, 同时得到在 Ru(0001)表面氧在三重位的吸附振频为 64 meV; DFT^[14]理论研究得到 Ru(10 $\bar{1}0$), Ru(0001)表面上氧原子吸附在 hcp, fcc 位时的键长及结合能.

对 Ru(11 $\bar{2}0$)表面的研究, 目前只有 Jacobi 课题组^[5,6]对此表面通过 LEED, HREELS, TPD 技术在对 CO 分子进行研究的同时考察了氧原子的吸附振动情况. 他们的研究表明, 氧原子的吸附将产生 61~68^[5], 70^[6] meV 的振频, 但并未指明具体的吸附位.

上述探究为 O/Ru 体系的后续研究提供了大量的动力学信息, 但却只是一些片段数据, 尤其对于台阶面吸附体系. 若要全面地揭示其微观动力学机理, 系统的表面吸附理论研究是非常必要的. 本文据上述的片断信息, 获得可信的势函数, 即解析的 5-MP. 该方法已经成功地处理了 O-Cu^[15], O-Pd^[16], O-Ni^[17], O-Mo^[18]等低指数面及上述体系的台阶面体系.

1 计算方法和表面簇合物模型

1.1 吸附原子和表面相互作用体系的 5-MP 势

文献[15~18]对 5-MP 势作了详尽的描述, 本文简述如下. 假设表面簇合物冻结, 坐标为 \vec{R} 的吸附原子与表面簇合物相互作用的 5 参数 Morse 势(5-MP 势)可表示为

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

上式求和遍及整个表面簇合物(Cluster)的原子. 其中, D 是结合能参数, β 和 R_0 为振动和平衡距离参数, Q_1 和 Q_2 为能量均分参数, R_i 为吸附原子和表面簇合物中第 i 原子之间的距离, h_i 为吸附原子在第 i 个表面簇合物原子所

在平面上的法线距离. 5-MP 势 $U(\vec{R})$ 只有 5 个可调参数为 D, β, R, Q_1 和 Q_2 .

1.2 表面簇合物模型

金属钌为密排六方 HCP 晶体, 晶格常数 $c=0.4282$ nm, $a=0.27006$ nm. 图 1 给出了 Ru 低指数面示意图, 其中包含所有的表面吸附位, 大家对此二表面已然熟稔, 在此不再赘述. 图 2 给出了 Ru(11 $\bar{2}0$)表面的吸附位示意图, 具体吸附位可参见下文讨论部分. 图 3 则给出了 Ru(11 $\bar{2}1$)表面的吸附位示意图, 对此表面的结构剖析已在文献[19]中详述, 在此不再赘叙.

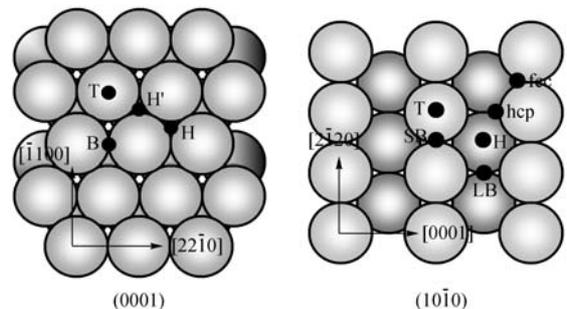


图 1 Ru(0001)和 Ru(10 $\bar{1}0$) 低指数面及吸附位示意图

Figure 1 The structure and adsorption sites of Ru low index surfaces

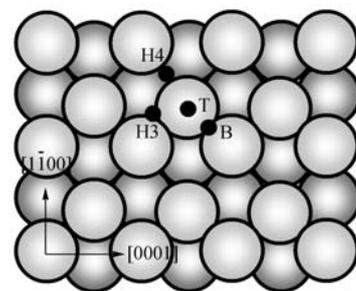


图 2 Ru(11 $\bar{2}0$) 台阶面及吸附位示意图

Figure 2 The structure and adsorption sites of Ru(11 $\bar{2}0$) stepped defective surface

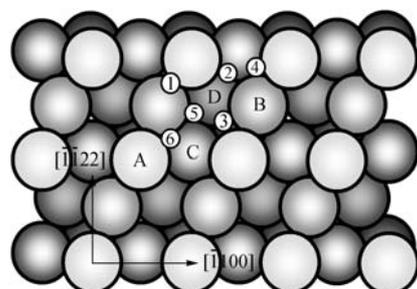


图 3 Ru(11 $\bar{2}1$) 台阶面及吸附位示意图

Figure 3 The structure and adsorption sites of Ru(11 $\bar{2}1$) stepped defective surface

上述给出的 5-MP 势 $U(\vec{R})$ 具有三个自由度, 是个四维势能超曲面. 对于势能超曲面上的变量, 一阶导数为

零的点, 通常称为势函数的临界点. 在临界点处的 2 阶导数, 构成了力常数 Hessian 矩阵. 通常用 Hessian 矩阵负本征值的个数 λ 来定义临界点的性质. 很明显, $\lambda=0$ 的临界点对应着原子的吸附态; $\lambda=1$ 的临界点为势能超曲面上的一级鞍点, 对应着原子表面扩散的过渡态, 此乃最具研究价值的两个态. 而 $\lambda=2$ 的临界点为势能超曲面上的局部极大点, 通常为吸附原子表面扩散的峰点. 本文就是用 λ 来确定临界点的性质.

很明显, 5-MP 势函数 $U(\vec{R})$ 和金属表面簇合物的结构密切相关, 关键在于如何调节 5 个参数. 通常运用实验探测到的氧在 Ru 低指数面上的实验数据^[1~11,14]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.

表 1 O-Ru 表面体系五参数

Table 1 Five parameters for O-Ru system

System	D/eV	β/nm^{-1}	R_0/nm	Q_1/nm	Q_2/nm
O-Ru	2.18	22.0	0.195	0.038	0.037

2 计算结果和讨论

本文用 5-MP 势 $U(\vec{R})$ 对 O-Ru 低指数面体系和 O/Ru $(1\bar{1}20)$, $(1\bar{1}21)$ 台阶面体系进行了系统的研究, 得到了全部临界点特性(见表 2). 其中, N 为氧原子在临界点处与 Ru 原子的最近邻配位数, λ 的意义如前所述, E_b 为结合能, f 为氧原子的表面正则振动频率(f_{\parallel} 和 f_{\perp} 分别为平行振动和垂直振动模式), $R_{\text{O-Ru}}$ 是氧原子与邻近配位 Ru 原子的键长, $Z_{\text{O-Ru}}$ 为氧原子距表面高度. 表 3 给出了本文与实验、理论结果的比较.

表 2 O-Ru 体系临界点性质

Table 2 Critical characteristics of O-Ru surface systems

O-Ru	位	N	λ	E_b/eV	f/meV		$R_{\text{O-Ru}}/\text{nm}$	$Z_{\text{O-Ru}}/\text{nm}$
					//	\perp		
(0001)	fcc	3	0	5.06	51×2	62	0.199×3	0.123
	hcp	3	0	5.02	50×2	62	0.199×3	0.124
	B	2	1	4.49	65	69	0.194×2	0.140
	T	1	2	3.00		84	0.191	0.191
$(10\bar{1}0)$	fcc	3	0	4.94	50, 48	64	$0.198 \times 2, 0.200$	0.093
	hcp	3	0	5.20	16, 54	65	$0.200 \times 2, 0.212$	0.068
	LB	2	1	5.20	55	66	$0.199 \times 2, 0.225 \times 2$	0.069
	SB	2	1	4.15	66	67	0.194×2	0.139
	H	4	2	3.85		85	$0.277 \times 4, 0.191$	0.113
	T	1	2	2.78		81	0.192	0.192
$(1\bar{1}20)$	H3	3	0	4.89	13, 44	64	$0.198, 0.201, 0.214$	0.061
	H4	4	0	5.07	36, 65	51	$0.191 \times 2, 0.207 \times 2$	0.024
	S1	2	1	4.89	45	65	$0.197, 0.201$	0.061
	S2	2	1	4.66	33	71	$1.98, 2.02$	0.058
	B	2	1	3.96	62	68	0.195×2	0.143
	T	1	2	2.70		80	0.192	0.192
	H1	6	0	8.40	67, 95	118	$0.190 \times 3, 0.188 \times 3$	-0.163
$(1\bar{1}21)$	H2	4	0	5.29	71, 56	68	$0.188, 0.190, 0.195, 0.196$	-0.024
	H3	4	0	6.54	68, 96	75	0.189×4	-0.094
	H4	3	0	4.73	36, 50	63	$0.199, 0.200 \times 2$	0.048
	H5	3	0	5.07	35, 49	70	$0.197, 0.198, 0.199$	0.020
	H6	3	0	4.70	50, 44	62	$0.196, 0.199, 0.200$	0.047
	B15	2	1	5.00	54	73	$0.195, 0.197$	-0.022
	B23	2	1	4.56	40	82	$0.192, 0.197$	-0.009
	B26	2	1	4.20	45	73	0.199×2	0.060
	B56	2	1	4.36	55	67	$0.195, 0.197$	0.034

表3 本文结果与文献值比较
Table 3 Comparison between the results of this work and literatures

O-Ru	System	Experiment	Theory	This work
Z/nm	hcp	0.118 ^[10] , 0.120 ^[2,11] , 0.116, 0.119, 0.123 ^[2] , 0.125 ^[9, 11]	0.130, 0.126 ^[13]	0.124
	fcc	0.111, 0.079, 0.065 ^[2] , 0.124 ^[10] , 0.125 ^[11]		0.123
	B	0.191, 0.120, 0.101 ^[2] , 0.125 ^[10] , 0.130 ^[11]		0.140
	T	0.117, 0.112, 0.096 ^[2] , 0.170 ^[10] , 0.130 ^[11]		0.191
(10 $\bar{1}0$)	hcp	0.102, 0.096 ^[14]	0.105, 0.106 ^[14]	0.068
R/nm	hcp	0.200 ^[9] , 0.202 ^[11] , 0.203 ^[10]	0.204, 0.207 ^[14] , 0.210, 0.208, 0.203 ^[13]	0.199×3
	fcc		0.204, 0.207 ^[14] , 0.204, 0.205 ^[7]	0.199×3
	hcp	0.201, 0.204 ^[14] , 0.208, 0.203 ^[14]	0.208, 0.211 ^[14] , 0.207, 0.214 ^[14] , 0.211 ^[14] , 0.207, 0.209 ^[14] , 0.201, 0.210 ^[14] , 0.209, 0.210 ^[14]	0.200×2, 0.212
	fcc		0.204, 0.211 ^[14]	0.198×2, 0.200
f/meV	(0001) ⊥	54~81 ^[1, 7] , 64 ^[14] , 68 ^[4] , 66, 71 ^[8] , 72~73, 78~79 ^[3]		62
	(0001) //	53~55 ^[7] , 55 ^[8] , 50 ^[4] , 67~68 ^[3]		50, 51
	(10 $\bar{1}0$) ⊥	64, 67 ^[14]		64, 65
	(11 $\bar{2}0$)	61~68 ^[5] , 70 ^[6]		64, 51
E _b /eV	(0001) hcp		2.29, 3.08 ^[14] , 5.55, 5.28, 4.84 ^[13] , 5.55, 5.28, 4.80 ^[9]	5.02
	(0001) fcc		5.12, 5.00, 4.76 ^[13]	5.06
	(10 $\bar{1}0$) hcp		2.81, 2.75, 2.59, 2.53 ^[14]	5.02
	(10 $\bar{1}0$) fcc		2.30 ^[14]	4.94

2.1 O-Ru(0001)体系

(0001)面表面晶胞具有 C_{3v} 局部点群对称性, O-Ru(0001)体系势能超曲面上共存在四类不等价临界点, 分别与表面三类不等价吸附位对应. 从表 2 可得, 三重洞位 fcc(H)位和 hcp(H')位是 $\lambda=0$ 的表面吸附态. 桥位 B 是 H 和 H'位之间的表面扩散过渡态. 顶位 T 位则为表面扩散极大点. 三重态 H 和 H'位是不等价吸附态, 但从本文计算结果来看, H 和 H'位的正则振动、键长等临界性质相差很小, 实验上很难鉴别, 可认为两者是近似等价的.

本文结果获得氧在 hcp 三重位获得了 50, 62 meV 的平行、垂直正则振动, 分别与表 3 中 53~68 meV^[3,4,7,8], 54~81 meV^[1,3,4,7,8,14]实验结果保持一致; 同时此吸附位获得的吸附高度、键长分别为 0.123, 3×0.199 nm, 与实验^[2,9~12]及理论^[13,14]结果非常契合; 而此位的结合能目前只有理论数据, 而无实验报道, 本文计算结果为 5.02 meV, 与其他理论结果^[9,13]比较吻合. 但 Schwegmann 等^[14]所得理论结果为 2.29, 3.08 meV, 与氧原子的本身性质不符, 且亦同上述几组理论数据相差甚远, 本实验组期待对此进一步的实验及理论验证. 对于 fcc 位, 本文获得结合能为 5.06 meV, 平行及垂直正则振动分别为 2×51 , 62 meV, 吸附高度及键长分别为 0.123, 3×0.199 nm, 与实验所得的吸附高度^[2,10,11]及理论所得的键长^[13,14]基本一致. 另外本文还得到了桥位、顶位的吸

附高度, 其值与实验值^[2,10,11]基本相近, 同时本文还预言了二者的键长、结合能、正则振动, 期待进一步的实验、理论察证. 由此可见, 本文对结合能、吸附几何等临界点性质的计算结果与实验及理论研究结果基本保持一致, 很好的重现了上述研究结果. 当然, 出现一点小的偏差是可以理解的, 毕竟各个实验组的仪器及理论方法都存在或多或少的误差.

2.2 O-Ru(10 $\bar{1}0$)体系

Ru(10 $\bar{1}0$)面乃一锯齿面, 表面存在沿 $[2\bar{1}20]$ 晶轴方向对称的锯齿沟槽, 是低指数面中比较粗糙的表面. 该吸附体系的计算结果表明, 赝式三重位 hcp, fcc 皆为 $\lambda=0$ 的氧原子表面吸附态. 长桥位 LB 和短桥位 SB 为表面扩散过渡态; 顶位 T 和洞位 H 皆为氧原子表面扩散的峰点.

三重位 hcp, fcc 可以看作是具有稍微畸变的 C_{3v} 局部点群对称性, 计算获得的正则振动 64, 65 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, 分别劈裂成(50, 48) meV, (16, 54) meV 两个一维不可约表示 Γ , hcp 位的劈裂很小, 实验上难于分辨, 而 fcc 位的劈裂程度则较大, 表明此位的畸变较为剧烈, 其中正则振动 50 (16) meV 为沿[0001]晶轴方向平行表面的振动模式, 48 (54) meV 为沿 $[2\bar{1}20]$ 沟槽方向平行表面的振动模式. 很明显, hcp, fcc 态的垂直振动模式及 hcp 态的平行振动模式遗传了

O-Ru(0001)三重吸附态的指纹性质, 而 fcc 态的平行振动模式则体现了指纹性质的遗传. 本文所得的垂直振动与 Schwegmann 等^[14]的不同覆盖度下的 64, 67 meV 的实验研究结果非常契合. 本文获得了 hcp 位的键长为 $2 \times 0.200, 0.212$ nm, 与实验^[14]及理论^[14]数据都非常接近, 吸附高度、结合能分别为 0.068 nm, 5.20 meV, 与 Schwegmann^[14]等的实验研究结果有些偏差, 这可能由于双方的仪器及理论方法误差所致, 尚需更多的实验及理论研究来进一步证实. 另外, 本文还预言了迄今尚无报道的长桥位 LB, 短桥位 SB, 洞位 H, 顶位 T 的全部临界点特性(具体可见表 2), 以供后来的实验及理论研究.

2.3 O-Ru $(11\bar{2}0)$ 体系

Ru $(11\bar{2}0)$ 表面相对上述两低指数面显然要粗糙、开放, 表面原子稀疏, 表面晶胞局部点群对称性较差, 由图 2 及理论计算可得, 该体系表面晶胞共存在五类临界点, 其中, H3, H4 分别为 $\lambda=0$ 三重、四重表面吸附态; 桥位 B 及 S1, S2 为 $\lambda=1$ 的表面扩散过渡态; 位于表层原子顶部的顶位 T 为 $\lambda=2$ 的表面扩散极大点, 其临界性质已在表 2 中列出. 需要说明的是, 在每个表层顶位原子周围都分布有四个等价 H3 位及两个等价 H4 位, 如图 4a 所示.

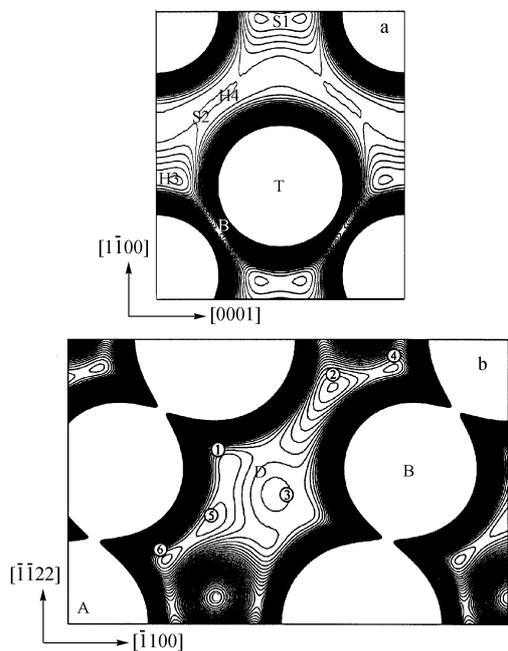


图 4 氧原子在 Ru $(11\bar{2}0)$ (a)和 $(1\bar{1}21)$ (b)台阶面上的吸附、扩散势能面

Figure 4 The adsorption and diffusion PES contour of Ru $(11\bar{2}0)$ (a) and $(1\bar{1}21)$ (b) systems

对于 O-Ru $(11\bar{2}0)$ 台阶面吸附体系的研究, 无论实验还是理论上都鲜见报道. 迄今为止, 只有 2001 年 Wang 等^[5,6]的实验研究. HREELS^[5,6]研究表明, 氧原子

在不同的表面相下吸附时将产生 61, 68^[6], 70^[5] meV 的不同的振频, 当然, 数值的不同是因为表面原子吸附的覆盖度的不同所致, 然而他们并未指明氧原子的具体吸附位. 本文理论计算可得, 三重态 H3 可看作畸变的 C_{3v} 局部点群对称性, 计算获得的正则振动 64 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 13, 44 meV 两个一维不可约表示 Γ . 其中正则振动 13 meV 为沿 $[0001]$ 晶轴方向平行表面的振动模式, 是个低频振动, 44 meV 为沿 $[1\bar{1}00]$ 沟槽方向平行表面的振动模式. 很明显, H3 态的垂直振动模式遗传了 O-Ru 低指数面上三重吸附态的指纹性质, 而平行振动模式则体现了指纹性质的变异. H4 态具有 C_{2v} 局部点群对称性, 正则振动 51 meV 对应着 A1 不可约表示, 为垂直表面的振动模式. 正则振动 36, 65 meV 对应着 B1, B2 不可约表示, 二者皆平行于表面, 前者沿 $[0001]$ 晶轴方向, 后者沿 $[1\bar{1}00]$ 沟槽方向. 本文理论研究表明, 赝式三重位 H3 与赝式四重位 H4 同为 $\lambda=0$ 的表面稳定吸附态, 也就是说, 氧原子在此二吸附位都有可能吸附, 但是, 从二者的吸附高度分析, H3 位为 0.061 nm, 而 H4 位为 0.024 nm, 在氧原子接近表面时将首先遇到捕获势阱 H3, 另一方面, H4 位的吸附高度较低, 因而氧原子受到的来自金属表面的斥力以及 H4 位的空间掩蔽效应将比 H3 位大得多; 从原子吸附位振动指纹的遗传来分析, 氧原子吸附在 (0001) , $(10\bar{1}0)$ 两低指数面的三重位 hcp, 由此在 $(11\bar{2}0)$ 台阶面上亦将吸附于三重位, 而且本文得到的 H3 位的垂直振动频率为 64 meV, 恰恰印证了 Wang 等^[5]的研究结果. 从另一角度分析, H3, H4 位间的最低能量扩散通道为 H3-B2-H4, 其扩散势垒为 (0.93 eV, 1.11 eV), 即从 H3 态向 H4 态的扩散势垒为 0.93 eV, 反向扩散则需跨越 1.11 eV 的高势垒, 因此无论 H3 态向 H4 态的扩散还是其反向扩散都非常困难, 因而虽然 H4 态的结合能相对较高, 一旦氧原子吸附在其中的某一吸附态便很难再扩散至另一稳定吸附态, 这也就是实验^[5,6]上未曾测得 H4 态的垂直振动频率的原因所在. 另外, 从表 2 可看到, 过渡态 S1 的结合能及吸附高度都相对较高, 但是由于其 $\lambda=1$, 仅为表面扩散过渡态而非稳定吸附态, 因而虽然其结合能相对较大, 但氧原子不能稳定吸附在此位上. 本文还获得了包括顶位 T 在内的所有吸附态的吸附几何、正则振动、结合能等临界点特性, 如表 2 所示, 但至今尚无关于此的实验及理论报道, 在此本文一并列出以供后续研究参考.

为了直观地理解该吸附体系的势能面结构, 本文在距离表面 0.10 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 4a 所示. 从图上可以清晰地辨别出

两类吸附态及其过渡态, 并且可以看出赝式三重态的态密度两倍于赝式四重态, 也就是说, 氧原子在的(1120)台阶面的最可几吸附位是三重位, 此结论与实验结果^[5,6]相呼应.

2.4 O-Ru(1121) 体系

Ru(1121)面是一个非常开放复杂的台阶面, 表面原子更加稀疏, 近似为菱形的平行四边形表面晶胞的局部点群对称性为 C_2 . 由图3及理论计算可得, 该体系表面晶胞共存在五类临界点, 其中, H1-H6为 $\lambda=0$ 的吸附态, H1态的吸附高度非常低, 处于晶体内部, 可看作是内层吸附态; 桥位 B_{ij} 为吸附态 H_i, H_j 间的 $\lambda=1$ 的表面扩散过渡态, 位于原子顶部的顶位T为 $\lambda=2$ 的表面扩散极大点. 本文只在表2列出了较有研究价值的表面态的临界点性质. 同样, 为了直观地理解氧原子在(1121)台阶面吸附体系势能面结构, 本文在距离表面0.01 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4b所示, 图中所示①为H1吸附态的入口. 势能面图较为形象地展现了该高度下的表层吸附态.

由于Ru(1121)较之Ru(1120)表面更为难于探索, 因而至今还未见研究人员对此表面进行研究. 本文理论计算得到了6个表面吸附态, H1态为六重位, H2, H3为四重位, H4, H5, H6为三重位. 从H1态的吸附高度(-0.163 nm)分析可得其是一个内层吸附态, 氧原子不可能在初次即可吸附于其上. 从结合能来看, H3态的最高, H2次之, H5再次, H4, H6最低, 但吸附高度的顺序恰好相反. 由于金属表面斥力及空间掩蔽效应的强度跟吸附高度成反比, 因而氧原子在从高处接近表面时会首先被位置高耸的吸附态捕获; 氧原子吸附于Ru低指数面以及(1120)台阶面的三重态, 从原子吸附态振动指纹的遗传和遗传分析来看, 氧原子亦将吸附于(1121)台阶面的三重位H4, H5, H6. H4, H5, H6皆具有畸变的 C_{3v} 局部点群对称性, 计算获得的正则振动63, 70, 62 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36, 35, 50 meV, 50, 49, 44 meV两个一维不可约表示 Γ , 其中正则振动29 meV为沿 $[1100]$ 晶轴方向平行表面的振动模式, 26 meV为沿 $[1122]$ 方向平行表面的振动模式. 吸附态间存在H-B-H式的最低能量扩散通道, 其中只有H1-B15-H5的由H5态向H1态扩散的势垒最低, 仅有0.07 eV, 其余的扩散势垒均大于0.5 eV, 也就是说, 吸附在H5态的氧原子会很快由扩散通道进入H1态, 而其他的吸附原子则不会轻易如此. 另外, 本文还预言了上述表面态的其他临界点特性, 如表2所示.

当然, 本文结果亦只是一家之言, 难免有失偏颇, 本实验组期待对此体系的更深层次的实验以及理论研究.

3 结论

本文应用5-MP方法比较恰切地描述了O-Ru相互作用势, 并以此考察了此类体系的全部临界点特性. 原子吸附态振动指纹性质及结构分析表明, 氧原子有在所有的O-Ru表面体系上吸附于三重位的倾向. 本文对各个O-Ru体系的表面态的理论计算结果与以往的实验及理论研究成果间互相佐证, 并得到了迄今未曾报道的其他表面态的数据以资此类体系的后续研究.

References

- 1 He, P. M.; Jacobi, K. *Acta Phys. Sin.* **1999**, 48(2), 284 (in Chinese). (何丕模, Jacobi, K., 物理学报, **1999**, 48(2), 284.)
- 2 Quinn, P.; Brown, D.; Woodruff, D.; Noakes, P. T. C. Q.; Bailey, P. *Surf. Sci.* **2001**, 491, 208.
- 3 Kostov, K. L.; Menzel, D.; Widdra, W. *Phys. Rev. B* **2000**, 61(24), 16911.
- 4 Mitchell, W. J.; Weinberg, W. H. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 9127.
- 5 Wang, J.; Wang, Y.; Jacobi, K. *Surf. Sci.* **2001**, 482~485, 153.
- 6 Wang, J.; Wang, Y.; Jacobi, K. *Surf. Sci.* **2001**, 488, 83.
- 7 He, P.; Jacobi, K. *Phys. Rev. B* **1997**, 55(7), 4751.
- 8 Mitchell, W. J.; Wang, Y.; Schick, M.; Weinberg, W. H. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 8185.
- 9 Stampfl, C.; Schwegmann, S.; Over, H.; Scheffler, M.; Ertl, G. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77(16), 3371.
- 10 Lindroos, M.; Pfnür, H.; Held, G.; Menzel, D. *Surf. Sci.* **1989**, 222, 451.
- 11 Pfnür, H.; Held, G.; Lindroos, M.; Menzel, D. *Surf. Sci.* **1989**, 220, 43.
- 12 Kim, Y. D.; Wendt, S.; Schwegmann, S.; Over, H.; Ertl, G. *Surf. Sci.* **1998**, 418, 267.
- 13 Stampfl, C.; Scheffler, M. *Phys. Rev. B* **1996**, 54(4), 2868.
- 14 Schwegmann, S. A.; Seitsonen, P.; Renzi, V. D.; Dietrich, H.; Bludau, H.; Gierer, M.; Over, H.; Jacobi, K.; Scheffler, M.; Ertl, G. *Phys. Rev. B* **1998**, 57(24), 15487.
- 15 Wang, Z.-X.; Tian, F.-H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 25, 6153.
- 16 Wang, Z.-X.; Jia, X.-F.; Tian, F.-H.; Chen, S.-G. *Chin. J. Chem.* **2004**, 22, 152.
- 17 Zhang, W.-X.; Qiao, Q.-A.; Chen, S.-G.; Cai, M.-C.; Wang, Z.-X. *Surf. Sci.* **2002**, 517, 29.
- 18 Diao, Z.-Y.; Han, L.-L.; Wang, Z.-X. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62(15), 1397 (in Chinese). (刁兆玉, 韩玲利, 王泽新, 化学学报, **2004**, 62(15), 1397.)
- 19 Wang, Z.-X.; Pang, X.-H.; Zhang, X.-M. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, 25, 705 (in Chinese). (王泽新, 庞雪辉, 张晓明, 高等学校化学学报, **2004**, 25, 705.)

(A0406145 ZHAO, X. J.; DONG, H. Z.)