

Ru(0001) 表面 BaO 吸附层的原子结构和氮分子的吸附性质*

赵新新^{1)†} 陶向明²⁾ 宓一鸣¹⁾ 季鑫¹⁾
汪丽莉¹⁾ 吴建宝¹⁾ 谭明秋²⁾

1) (上海工程技术大学基础教学学院, 上海 201620)

2) (浙江大学物理系, 杭州 310027)

(2011 年 11 月 12 日收到; 2011 年 12 月 8 日收到修改稿)

采用密度泛函理论研究了 Ru(0001)/BaO 表面的原子层结构和氮分子的吸附性质. 研究表明, 在低覆盖度下氧化钡倾向于以相同的构型形成 Ru(0001) 表面原子层. 在此构型中, 氧原子位于表面 $p(1 \times 1)$ 结构的 hcp 谷位, 而钡原子则位于同一 $p(1 \times 1)$ 结构的顶位附近. 钡氧键键长等于 0.209 nm, 比 EXAFS 的实验值大 0.018 nm. 在 Ru(0001)/BaO 表面氮分子倾向吸附于钡原子附近. 相应位置的氮分子吸附能位于 0.70 到 0.87 eV 之间, 大于氧原子附近的氮分子吸附能. 钡原子附近的钡原子对氮分子具有更强的活化性能. 相应位置的氮分子拉伸振动频率等于 1946 cm^{-1} , 比氧原子附近的最大分子振动频率小约 130 cm^{-1} . Ru(0001)/BaO 表面氮分子键强度介于清洁 Ru(0001) 和 Ru(0001)/Ba 表面之间. Ru(0001)/BaO 表面不同位置的氮分子吸附性质差异是由钡和氧原子化学性质不同造成的. 表面钡原子的作用能够减少吸附氮分子的 σ^* 轨道电子密度, 增加 π^* 轨道电子密度, 从而增强氮分子和钡原子间的轨道杂化作用, 弱化氮分子键.

关键词: 氮合成催化剂, Ru(0001)/BaO 表面, 表面形成能, 分子振动

PACS: 68.43.Fg, 73.20.At, 82.65.+r

1 引言

碱土金属钡是第二代氨合成反应钨催化剂的高效助催化剂, 可以提高催化剂的反应活性约 2—3 个数量级^[1-3]. 钡助催化剂通过硝酸钡引入钨催化剂后, 在还原性环境下分解为有效成分^[4-6]. 研究工作者对钡助剂的作用机理仍然存在许多不同的理解. Hansen 和 Rossetti 等^[2,7,8] 指出钡为电子型助剂, 而 Muhler 和 Kowalczyk 等^[1,9,10] 则认为钡为结构型助剂, Zeng 等^[5] 发现钡同时具有电子和结构助剂的特征. 对钡助剂类型认识的差异, 可能是由钡助剂在钨催化剂表面存在形式的多样性造成的. X 射线光电子谱 (XPS)、X 射线衍射 (XRD) 和

程序升温还原质谱 (TPR-MS) 等实验发现钡助剂可以以 BaO, Ba, BaCO₃ 和 Ba(OH)₂ 等形式存在于钨表面^[5,6,10]. 揭示氧化钡在钨表面的原子结构是研究钡助剂作用机理的前提之一.

多种实验方法研究了氧化钡在钨催化剂表面的存在形式^[8-12]. Muhler 等^[9] 认为氧化钡以钡和氧原子共吸附层的形式存在于钨表面. 透射电子显微镜 (TEM) 实验发现氧化钡在钨表面存在两种不同的结构^[7,8]. 一种是表面不定型的体相, 另一种是分散结构. 分散型的表面原子层是氧化钡在钨催化剂表面的有效助催结构. 广延 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 实验得到表面结构的钨和氧原子间距约为 0.191 nm^[11]. 此间距在数值上等于氧原子和钨原子半径之和, 以及 Ru³⁺ 和 O²⁻ 离子半径之

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074217)、上海市教育委员会科研创新项目 (批准号: 10YZ172) 和上海工程技术大学学科建设项目 (批准号: 11XK11, 2011X34) 资助的课题.

† E-mail: bighunter@sues.edu.cn

和. 由于催化剂表面不可能存在氧原子和 Ru^{3+} 离子, 一般认为反常的间距是由紧邻原子数减少造成的 [11,12].

作为实验研究的有效补充, 借助密度泛函理论方法可以进一步揭示 Ru/BaO 界面的原子结构和化学性质, 为实验工作者研究钌助催化剂在催化剂表面的存在形式和作用机理提供必要的理论基础. 我们小组采用密度泛函理论方法研究了多个金属表面吸附系统, 相应的结果与实验之间具有很好的一致性 [13–15]. $\text{Ru}(0001)$ 表面是钌晶体最稳定的低密勒指数表面之一 [12,16,17], 也是钌催化剂与氧化钌助催化剂的主要接触面 [6]. 本文采用密度泛函理论方法研究了在不同覆盖度下 $\text{Ru}(0001)$ 表面氧化钌吸附层的原子结构和氮分子的吸附性质. 研究结果表明, 在低覆盖度下氧化钌倾向于以相同的构型形成 $\text{Ru}(0001)$ 表面原子层结构. $\text{Ru}(0001)/\text{BaO}$ 表面不同位置显示出不同的氮分子吸附性质. 钌原子附近的钌原子对氮分子具有更强的活化性能.

2 计算方法

本文的计算过程采用了基于密度泛函理论的 VASP 代码 [18,19]. 离子和价电子的相互作用势采用 PAW 方法 [20]. 电子间的交换关联能采用 GGA 近似下的 PBE 方法计算 [21]. 有效作用势和电子波函数以平面波为基矢展开. 收敛性计算表明, 展开电子波函数的平面波截止能取为 400 eV, 可以保证计算结果的精度. 布里渊区内的不可约 k 点由 Monkhorst-Pack 方案 (MP) 自动产生 [22]. 电子自洽计算的总能收敛判据为 10^{-5} eV, 结构优化的 Hellmann-Feynman 原子力收敛判据为 10^{-2} eV·nm $^{-1}$. 表面采用周期型的片层模型模拟, 片层有 5 个原子层组成. 下面 3 个原子层固定, 提供体环境; 而其余 2 个原子层可以自由移动, 模拟表面弛豫. 片层间真空层的厚度取为 1.4 nm, 保证片层间的相互作用力小于 10^{-3} eV·nm $^{-1}$. 由于电荷转移的存在, 表面计算引入了垂直表面方向的极化修正.

3 结果与讨论

3.1 钌氧原子吸附结构

在构造 $\text{Ru}(0001)$ 表面的过程中, 首先优化了大块钌晶体结构, 得到钌的晶格常数 ($a = 0.273$

nm, $c/a = 1.578$), 与实验值 ($a = 0.270$ nm, $c/a = 1.584$) 基本一致 [23]. 接着按照上述晶格常数构造 $\text{Ru}(0001)$ 表面片层模型, 优化表面结构. 计算可得清洁 $\text{Ru}(0001)$ 表面最外层原子弛豫 $\Delta d_{12}/d$ 等于 -3.2% . 表面自由能按照公式 (1) 计算. 在公式 (1) 中, A 为 $\text{Ru}(0001)$ 表面模型一侧的表面积, $E_{\text{Ru}(0001)}^r$ 为一侧固定一侧弛豫的片层模型总能, $E_{\text{Ru}(0001)}^f$ 为两侧固定的片层模型总能, μ_{Ru} 为钌原子的化学势, N 为模型的钌原子数. 由公式 (1) 可得 $\text{Ru}(0001)$ 表面的表面自由能为 $2.51 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 与其它理论和实验值基本符合 [23–26]

$$\gamma = \frac{1}{2A} [2E_{\text{Ru}(0001)}^r - E_{\text{Ru}(0001)}^f - N\mu_{\text{Ru}}]. \quad (1)$$

钌氧原子在 $\text{Ru}(0001)$ 表面有 2 个高对称的吸附位置, 分别是 hcp 和 fcc 谷位. 为了比较不同吸附结构的稳定性, 以孤立原子和清洁表面为能量零点, 原子吸附能按照公式 (2) 计算. 在公式 (2) 中, E_X 为孤立的自旋极化原子总能, $E_{\text{Ru}(0001)}$ 为清洁 $\text{Ru}(0001)$ 表面总能, $E_{\text{Ru}(0001)-X}$ 为吸附表面总能. 钌原子在 hcp 谷位的吸附能等于 3.27 eV, 比 fcc 谷位的大 0.04 eV. 因此 hcp 谷位是钌原子在 $\text{Ru}(0001)$ 表面的最稳定吸附位置. 氧原子在 hcp 和 fcc 谷位的吸附能分别等于 6.08 和 5.64 eV. 因此 hcp 谷位也是氧原子的最稳定吸附位置, 这与低能电子衍射 (LEED) 实验得到的结论一致 [27].

$$E_{\text{ads}} = E_X + E_{\text{Ru}(0001)} - E_{\text{Ru}(0001)-X} \quad (2)$$

3.2 $\text{Ru}(0001)/\text{BaO}$ 表面结构

定义钌原子覆盖度等于表面钌原子数除以衬底最表面钌原子数. 根据已有的实验结果, Ru/Ba 催化剂在钌钌原子数比值为 0.3 时性能达到最优 [9]. 催化剂中钌晶粒的尺寸约为 1—2 nm [11]. 真实晶粒的形状由各向异性的表面自由能决定 (Wulff Construction). 根据第一性原理的计算结果, Ru 晶粒的晶面以 (0001), (1000) 和 (1001) 面为主 [28]. 为了大致估算催化剂表面的钌原子覆盖度, 若假定钌晶粒表面都由 (0001) 面组成, 氧化钌全部均匀分布于钌表面, 忽略边缘效应, 可得晶粒表面的钌原子覆盖度约为 0.20—0.40 ML (Monolayer). 由于存在氧化钌体相 [8,10], 实际钌原子覆盖度应小于估算值. 我们研究了钌原子覆盖度从 1/16 到 1/2 ML 具有最简单原胞的 $\text{Ru}(0001)/\text{BaO}$ 表面结构. 基于总能和原子力的优化计算可得, $c(2 \times 2)$ 结构是不稳定的, 其他覆盖度下的表面最稳定结构如图 1 所示. 表面吸

附层在 1/4 ML 覆盖度下形成钡氧原子链,而在覆盖度小于 1/4 ML 时形成同一构型的表面结构.在此构型中,氧原子位于一个 $p(1 \times 1)$ 结构的 hcp 谷位,而钡原子则位于同一 $p(1 \times 1)$ 结构的顶位附近.

表面结构随覆盖度的变化是由表面相互作用变化造成的.在高覆盖度下,吸附层内的原子相互作用占主导,而在低覆盖度下,吸附物和衬底的相互作用占主导.

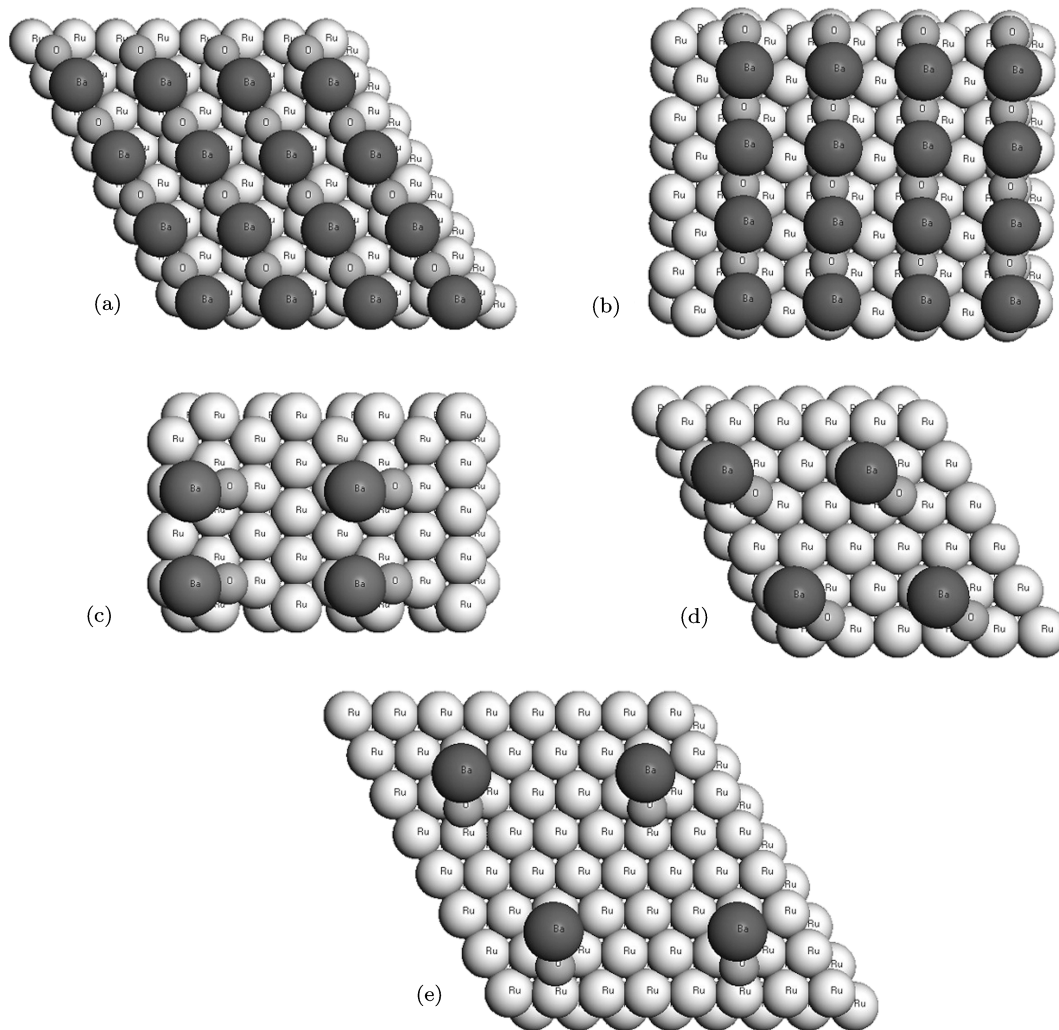


图 1 不同覆盖度下 Ru(0001) 表面氧化钡吸附层的最稳定原子结构 (a) 和 (b) 为 1/4 ML 覆盖度下的 $p(2 \times 2)$ 和 $c(2 \times 4)$ 表面; (c) 为 1/8 ML 覆盖度下的 $c(4 \times 4)$ 表面; (d) 为 1/9 ML 覆盖度下的 $p(3 \times 3)$ 表面; (e) 为 1/16 ML 覆盖度下的 $p(4 \times 4)$ 表面

按照公式 (3) 定义表面形成能 E_{SF} (Surface Formation Energy), 其中 $E_{Ru(0001)-BaO}$ 是 Ru(0001)/BaO 表面的总能, $E_{Ru(0001)}$ 是清洁 Ru(0001) 表面的总能, E_{BaO} 是氧化钡在体相的总能. Ru(0001)/BaO 表面的稳定性由表面形成能 E_{SF} 和钡原子覆盖度 λ 决定. 在钡钌原子数比值较大时, 氧化钡部分吸附于钌表面, 表面结构的稳定性由表面的自由能变化 (正比于 λE_{SF}) 决定. 在钡钌原子数比值较小时, 氧化钡全部吸附于钌表面, 表面结构的稳定性由表面形成能决定. 实验条件属于第二种情况. 因此 Ru(0001) /BaO 表面的表

面形成能越大, 表面结构越稳定. 在不同钡原子覆盖度下, Ru(0001) /BaO 表面的表面形成能和键长如表 1 所示. $p(2 \times 2)$ 和 $c(2 \times 4)$ 表面的表面形成能分别等于 -0.31 和 -0.17 eV. 表面形成能小于零, 说明在 1/4 ML 覆盖度下大块氧化钡晶体更稳定. $c(4 \times 4)$, $p(3 \times 3)$ 和 $p(4 \times 4)$ 表面的表面形成能分别等于 0.09 , 0.18 和 1.05 eV. 表面形成能大于零, 说明在覆盖度小于 1/4 ML 时表面原子层更稳定. 随着覆盖度降低, 表面形成能增加, 表面原子层稳定性提高. 氧化钡倾向于以低覆盖度的分散结构存在于催化剂钌表面, 这与 Hansen 等得到的结论一

致 [7,8]. 表面结构的原子间距也随着覆盖度减小略有变化. 钌氧键键长在 1/4 ML 覆盖度下等于 0.217 nm; 而在覆盖度从 1/8 到 1/16 ML 之间则为 0.209 nm, 比实验值 [11] 大 0.018 nm. 随着覆盖度减小, 钡氧键键长从 1/4 ML 覆盖度下的 0.276 nm 减少至 1/16 ML 覆盖度下的 0.251 nm. 这是由氧化钡原子层的库仑势随着覆盖度降低逐渐偏离氧化钡晶体的马德龙势造成的.

$$E_{SF} = E_{BaO} + E_{Ru(0001)} - E_{Ru(0001)-BaO}. \quad (3)$$

3.3 Ru(0001)/BaO 表面的氮分子吸附性质

为了说明低覆盖度下 Ru(0001)/BaO 界面的氮分子吸附性质, 我们研究了氮分子在钌表面氧化钡附近不同位置的吸附结构. 计算过程的表面原胞取为 p(3×3). 收敛性计算表明, 在该原胞下紧邻氮分子的相互作用能小于 0.01 eV, 从而可以在一定程度上屏蔽吸附氮分子间的相互作用. 氮分子在 Ru(0001) 表面解离前垂直吸附于表面顶位 [28–30]. 氮分子在 Ru(0001)/BaO-p(3×3) 表面的可能吸附位置如图 2 所示. 氮分在 Ru(0001)/BaO-p(3×3) 表面有 4 种可能的吸附位置. 它们是同时紧邻钡氧原子的“S-A”位置, 远离钡氧原子的“S-D”位置, 以及紧邻钡原子的“S-B”位置和紧邻氧原子的“S-C”位置. 氮分子在不同位置的吸附性质如表 2 所示. 吸附能可以在一定程度上表征吸附分子和衬底间的相互作用. 氮分子在“S-A”和“S-C”位置的吸附能相对较小, 在 0.19—0.22 eV 之间. 氮分

子在“S-B”和“S-D”位置的吸附能位于 0.70—0.87 eV 之间, 介于清洁 Ru(0001) 表面和 Ru(0001)/Ba 表面的吸附能 (0.56 和 1.36 eV) 之间 [15].

根据 Bader 的方法 [31], 可得 Ru(0001)/BaO-p(3×3) 表面不同位置的钌原子电荷数在 -0.31—0.2 e 之间. 氧原子附近的钌原子显示出正电, 而其它位置为负电. 从化学角度上看, 这是由氧原子的电负性造成的. 键长和拉伸振动频率可以在一定程度上表征吸附氮分子的分子键强度. 在 Ru(0001)/BaO 表面不同吸附位置的氮分子键长都位于 0.115—0.117 nm 范围内, 介于清洁 Ru(0001) 表面和 Ru(0001)/Ba 表面的氮分子键长 (0.113 和 0.120 nm) 之间. 在所有吸附位置中, “S-C1”和“S-D2”位置的氮分子拉伸振动频率最大, 分别等于 2076 和 2070 cm⁻¹; “S-B1”位置的氮分子拉伸振动频率最小, 等于 1946 cm⁻¹. 所有的氮分子拉伸振动频率也都介于清洁 Ru(0001) 表面和 Ru(0001)/Ba 表面的分子拉伸振动频率 (2221 和 1745 cm⁻¹) 之间 [15]. 从分子键长和拉伸振动频率上看, Ru(0001)/BaO 表面的氮分子键强度介于清洁 Ru(0001) 表面和 Ru(0001)/Ba 表面之间. 在表 2 中, 氮分子拉伸振动频率大致上随着氮分子电子数增加而减小. 拉伸振动频率最大的“S-C1”和“S-D2”位置, 氮分子电荷数最小, 分别等于 -0.53 和 -0.54 e; 而氮分子拉伸振动频率最小的“S-B1”位置, 氮分子电荷数相对较大, 等于 -0.68 e. 氮分子的电荷数越大, 则分子内的库仑排斥作用越强, 分子键越弱, 分子拉伸振动频率越小.

表 1 不同覆盖度下 Ru(0001) 表面氧化钡吸附层的表面形成能和键长

钡覆盖度/ML	1/4	1/4	1/8	1/9	1/16
表面原胞	p(2×2)	c(2×4)	c(4×4)	p(3×3)	p(4×4)
E_{SF}/eV	-0.31	-0.17	0.09	0.18	1.05
d_{Ru-O}/nm	0.217	0.217	0.209	0.209	0.209
d_{Ba-O}/nm	0.276	0.259	0.253	0.253	0.251

E_{SF} 是相对于清洁表面和体相的表面形成能; d_{Ru-O} 和 d_{Ba-O} 分别是 Ru—O 和 Ba—O 键键长.

表 2 不同位置的氮分子吸附性质

位置	S-A1	S-A2	S-B1	S-B2	S-C1	S-D1	S-D2	S-D3	S-D4
E_{ads}/eV	0.22	0.23	0.70	0.87	0.19	0.80	0.71	0.80	0.87
Q_{Ru}/e	0.09	0.07	-0.31	-0.15	0.20	-0.11	-0.09	-0.07	-0.10
d_{N-N}/nm	0.116	0.116	0.117	0.116	0.115	0.116	0.115	0.116	0.117
ν_{N-N}/cm^{-1}	1994	1983	1946	1963	2076	1984	2070	1987	1962
Q_{N2}/e	-0.60	-0.61	-0.68	-0.70	-0.53	-0.64	-0.54	-0.62	-0.71

E_{ads} 是氮分子吸附能, d_{N-N} 是氮分子键长, ν_{N-N} 是氮分子拉伸振动频率, Q_{Ru} 是 Ru(0001)/BaO-p(3×3) 表面最外层钌原子的电荷数, Q_{N2} 是吸附氮分子的电荷数.

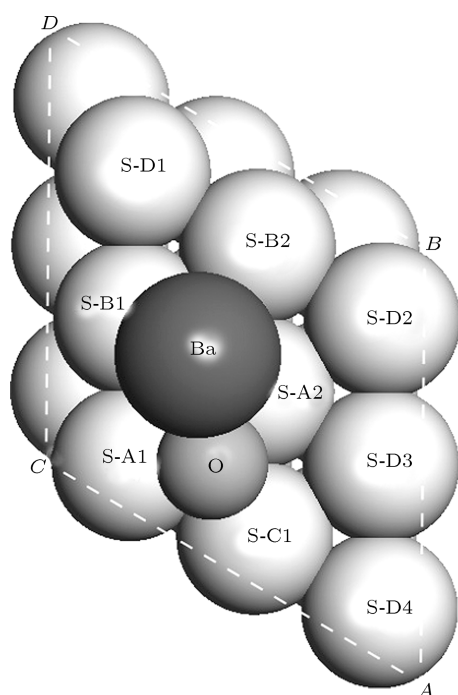


图2 Ru(0001)/BaO-p(3×3) 表面的氮分子吸附位置 “S-A” 为紧邻钡氧原子的吸附位置; “S-B” 为钡原子附近的吸附位置; “S-C” 为氧原子附近的吸附位置; “S-D” 为远离钡氧原子的吸附位置

3.4 表面电子结构

在上述吸附位置中, “S-C1” 靠近氧原子, 氮分子吸附能最小; 而 “S-B2” 靠近钡原子, 氮分子吸附能最大. 为了在电子结构上研究不同位置吸附性质差异的原因, “S-B2” 和 “S-C1” 位置吸附氮分子的局域电子态密度如图 3 所示. 在 -7.44 到 -7.07 eV 和 -6.77 到 -6.61 eV 的电子态密度分别由 π 和 σ 分子轨道与衬底原子轨道作用形成, 分别用 π^* 和 σ^* 标记. 在 -6.0 eV 处 “S-C1” 氮分子的电子态密度由氮分子轨道和 Ru-O 杂化轨道作用形成. 从 -4.5 至 2.0 eV 的电子态密度则由空 π 分子轨道和钡原子 d 轨道杂化形成, 用 d- π 标记. “S-B2” 位置的 d- π 电子态密度比 “S-C1” 的大. 这说明在 “S-B2” 位置氮分子和钡原子间的轨道杂化作用较强.

上述表面电子态的空间分布如图 4 所示. 在图 4 中, 第一行为氮分子吸附于 “S-B2” 位置时, 电子密度在氮分子和钡原子所在平面内的分布; 第二行为氮分子吸附于 “S-C1” 位置时, 电子密度在氮分子和氧原子所在平面内的分布. π^* 和 σ^* 轨道的电子密度主要分布在氮分子附近, 与孤立氮分子相近. 这说明表面相互作用虽然在一定程度上影响了氮分子键, 但并未破坏氮分子键. 电子密度的

变化主要体现在两个方面, 一是 π^* 和 σ^* 轨道的极化. π^* 轨道的极化主要是由吸附位置的电场造成. π^* 轨道电子云在 “S-B2” 位置靠近钡原子, 而在 “S-C1” 位置远离氧原子. σ^* 轨道的极化则由氮分子和钡原子的相互作用造成. 二是 π^* 和 σ^* 轨道的空间分布范围大小. π^* 轨道电子密度在氮分子吸附于 “S-B2” 位置时分布范围更广, 而 σ^* 轨道电子密度则在氮分子吸附于 “S-C1” 位置时分布范围更广. 分子和金属表面的轨道作用理论可以很好地解释 π^* 和 σ^* 轨道的电子密度差异 [32]. d- π 轨道主要分布在衬底、氮分子和氧原子附近, 而在钡原子附近的数值很小. 这说明在 Ru(0001)/BaO 表面钡原子以离子形式存在, 而氧原子与衬底以及氮分子都存在一定程度的轨道杂化作用. 由表 2 和图 4 可知, 钡原子附近的钡原子对氮分子具有更强的活化性能. 表面钡原子能够增加紧邻钡原子的价电子数 (使其带负电), 从而增强钡原子和氮分子轨道间的杂化作用. 杂化作用使吸附氮分子 σ^* 轨道电子密度减少, π^* 轨道电子密度增加. 该作用在一定程度上弱化了氮分子键, 减少了氮分子的振动频率.

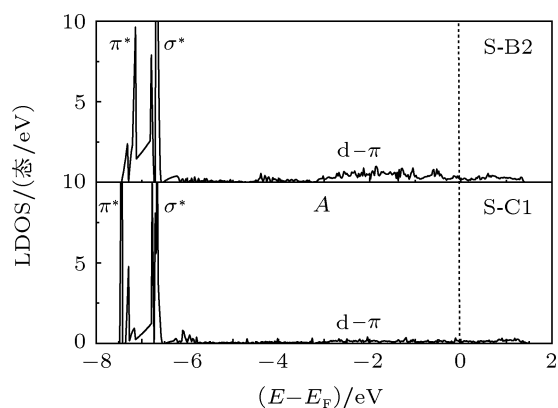
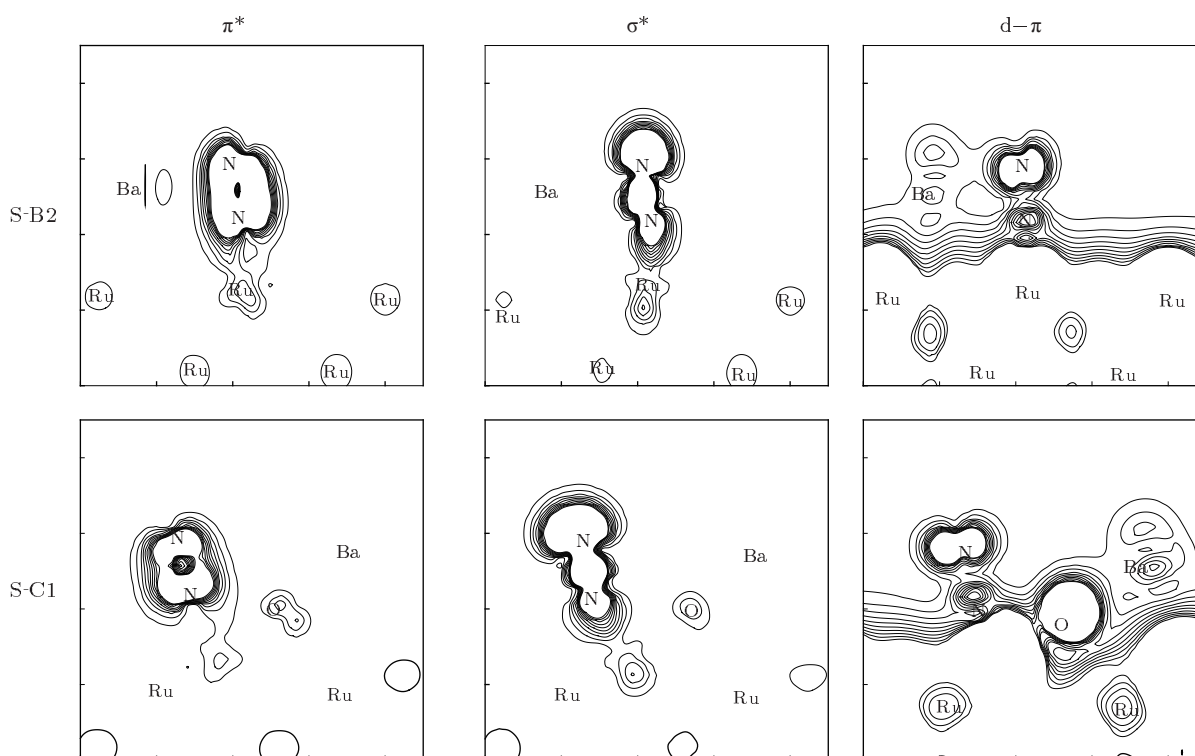


图3 Ru(0001)/BaO-p(3×3)-N₂ 表面 “S-B2” 和 “S-C1” 位置的氮分子局域电子态密度

4 结论

我们采用密度泛函理论研究了 Ru(0001)/BaO 表面的原子层结构和氮分子的吸附性质, 得到的主要结论如下:

1) Ru(0001)/BaO 表面原子层在低覆盖度下更加稳定. 在钡原子覆盖度小于 $1/4$ ML 时, 氧化钡倾向于形成具有相同构型的表面原子结构. 在此构型中, 氧原子位于一个 p(1×1) 结构的 hcp 谷位, 而钡原子则位于同一 p(1×1) 结构的顶位附近. 钡氧键键长等于 0.209 nm, 比实验值大 0.018 nm.

图4 Ru(0001)/BaO-p(3×3)-N₂ 表面电子态的空间分布

2) 氮分子在 Ru(0001)/BaO 表面不同位置显示出不同的吸附性质, 倾向吸附于钡原子附近. 相应位置的氮分子吸附能位于 0.70—0.87 eV 之间, 分子键长位于 0.115—0.117 nm 之间, 最小的分子拉伸振动频率等于 1946 cm^{-1} .

3) 吸附于 Ru(0001)/BaO 表面的氮分子, 其分子轨道与衬底原子轨道作用形成的 π^* 和 σ^* 表面电子态分别位于 -7.44 到 -7.07 eV 和 -6.77 到 -6.61 eV 范围内. 由 π 分子轨道和钌原子 d 轨道杂化形成的 d- π 电子态则位于 -4.5 至 2.0 eV 范围内.

4) Ru(0001)/BaO 表面不同位置吸附性质的差异主要是由钡氧原子的化学性质决定. 钡原子附近的钌原子对氮分子具有更强的活化性能.

本文的计算结果不仅在一定程度上揭示了在低覆盖度下氧化钡在钌表面平台的原子结构, 也从电子结构上说明了表面原子层的钡原子影响氮分子吸附作用的具体过程. 表面钡原子能够使紧邻钌原子的价电子数增加 (使其带负电), 从而增强钌原子和氮分子间的轨道杂化作用. 杂化作用使吸附氮分子 σ^* 轨道电子密度减少, π^* 轨道电子密度增加. 该作用在很大程度上弱化了氮分子键, 减小了氮分子的振动频率. 在今后的工作中我们将进一步研究氧化钡在钌表面台阶 (Step) 附近的结构性质和氮分子的吸附行为.

感谢复旦大学物理系车静光教授的讨论.

- [1] Kowalczyk Z, Krukowski M, Rarog-Pilecka W, Szmigiel D, Zielinski J 2003 *Appl. Catal. a-Gen.* **248** 67
- [2] Rossetti I, Pernicone N, Forni L 2001 *Appl. Catal. a-Gen.* **208** 271
- [3] Rarog-Pilecka W, Miskiewicz E, Szmigiel D, Kowalczyk Z 2005 *J. Catal.* **231** 11

- [4] Zhong Z, HAika K 1998 *Inorg. Chim. Acta* **280** 183
- [5] Zeng H S, Inazu K, Aika K 2002 *J. Catal.* **211** 33
- [6] Truszkiewicz E, Rarog-Pilecka W, Schmidt-Szatowski K, Jodzis S, Wilczkowska E, Lomot D, Kaszkur Z, Karpinski Z, Kowalczyk Z 2009 *J. Catal.* **265** 181
- [7] Hansen T W, Wagner J B, Hansen P L, Dahl S, Topsøe H, Jacobsen

- C J H 2001 *Science* **294** 1508
- [8] Hansen T W, Hansen P L, Dahl S, Jacobsen C J H 2002 *Catal. Lett.* **84** 7
- [9] Bielawa H, Hinrichsen O, Birkner A, Muhler M 2001 *Ang. Chem. Inter. Ed.* **40** 1061
- [10] Guraya M, Sprenger S, Rarog-Pilecka W, Szmigiel D, Kowalczyk Z, Muhler M 2004 *Appl. Surf. Sci.* **238** 77
- [11] McClaine B C, Siporin S E, Davis R J 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 7525
- [12] Dahl S, Logadottir A, Egeberg R C, Larsen J H, Chorkendorff I, Tornqvist E, Norskov J K 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1814
- [13] Zhao X X, Tao X M, Chen W B, Cai J Q, Tan M Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5849 (in Chinese) [赵新新, 陶向明, 陈文斌, 蔡建秋, 谭明秋 2005 物理学报 **54** 5849]
- [14] Zhao X X, Tao X M, Mi Y M, Chen S, Tan M Q 2009 *Acta Phys. Chim. Sin.* **25** 2305 (in Chinese) [赵新新, 陶向明, 宓一鸣, 陈戌, 谭明秋 2009 物理化学学报 **25** 2305]
- [15] Zhao X X, Tao X M, Mi Y M, Wu J B, Wang L L, Tan M Q 2011 *Acta Chim. Sin.* **69** 2201 (in Chinese) [赵新新, 陶向明, 宓一鸣, 吴建宝, 汪丽莉, 谭明秋 2011 化学学报 **69** 2201]
- [16] Kim Y K, Morgan G A, Yates J T 2005 *Surf. Sci.* **598** 14
- [17] Zambelli T, Trost J, Wintterlin J, Ertl G 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 795
- [18] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [19] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [20] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [22] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [23] Kittel C 1976 *Introduction to Solid State Physics* (7th Ed.) (New York: John Wiley and Sons) pp23–57
- [24] Methfessel M, Hennig D, Scheffler M 1992 *Phys. Rev. B* **46** 4816
- [25] Feibelman P J, Houston J E, Davis H L, Oneill D G 1994 *Surf. Sci.* **302** 81
- [26] Mannstadt W 2003 *Surf. Sci.* **525** 119
- [27] Kim Y D, Seitsonen A P, Over H 2000 *Surf. Sci.* **465** 1
- [28] Honkala K, Hellman A, Remediakis I N, Logadottir A, Carlsson A, Dahl S, Christensen C H, Norskov J K 2005 *Science* **307** 555
- [29] Hellman A, Honkala K, Remediakis I N, Logadottir A, Carlsson A, Dahl S, Christensen C H, Norskov J K 2009 *Surf. Sci.* **603** 1731
- [30] Cheng L, Ge Q F 2007 *Surf. Sci.* **601** L65
- [31] Bader R F W 1990 *Atoms in Molecules-A Quantum Theory* (Oxford: Oxford University Press) p116
- [32] Mortensen J J, Hammer B, Noskov J K 1998 *Surf. Sci.* **414** 315

Geometric structures and nitrogen adsorption properties of BaO adlayer on Ru(0001) surface*

Zhao Xin-Xin^{1)†} Tao Xiang-Ming²⁾ Mi Yi-Ming¹⁾ Ji Xin¹⁾ Wang Li-Li¹⁾
Wu Jian-Bao¹⁾ Tan Ming-Qiu²⁾

1) (School of Fundamental Studies, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

2) (Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 12 November 2011; revised manuscript received 8 December 2011)

Abstract

First principles calculations are performed to study the geometric structures and the nitrogen adsorption properties of BaO adlayer on Ru(0001) surface. It is suggested that BaO adlayer is more stable on Ru(0001) surface at low coverage. A configuration is observed in surface phase at low coverage. In this structure oxygen is adsorbed on the hcp site of one $p(1 \times 1)$ cell, and barium is adsorbed close to the top site of the same $p(1 \times 1)$ cell. Bond length of oxygen and ruthenium is calculated to be 0.209 nm, longer than the EXAFS experimental value about 0.018 nm. Nitrogen prefers to be adsorbed on the sites close to barium. Nitrogen adsorption energies at those sites are calculated to be in a range from 0.70 to 0.87 eV, which are bigger than those at the sites close to oxygen. Adsorption sites near barium atoms have more activities to weaken nitrogen. The lowest N-N stretching vibrational frequency on the sites is about 1946 cm^{-1} , less than the highest frequency on sites around oxygen (about 130 cm^{-1}). Bond strengths of nitrogen on Ru(0001)/BaO surface are between those on clean Ru(0001) and Ru(0001)/Ba surface. The adsorption properties of sites around BaO layer are determined by chemical characteristic of barium and oxygen. Electron transfer from barium to ruthenium enhances the hybridization between ruthenium and nitrogen by reducing and increasing the occupation of σ^* and π^* orbitals respectively.

Keywords: ammonia synthesis catalyst, Ru(0001)/BaO, surface formation energy, molecular vibration

PACS: 68.43.Fg, 73.20.At, 82.65.+r

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 11074217), the Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission(Grant No. 10YZ172) and the Subjects Construction Program of Shanghai University of Engineering Science(Grant Nos. 11XK11, 2011X34).

† E-mail: bighunter@sues.edu.cn