

NO 在 Pt(111) 表面的振动和离解*

吕兵¹⁾ 令狐荣锋²⁾ 宋晓书¹⁾ 李应发¹⁾ 杨向东^{3)†}

1) (贵州师范大学物理与电子科学学院, 贵阳 550001)

2) (贵州师范学院物理与电子科学学院, 贵阳 550018)

3) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2011年8月15日收到; 2012年1月15日收到修改稿)

基于密度泛函理论和周期平板模型研究了 NO 在 Pt(111) 表面的吸附, 通过扫描隧道显微镜 (STM) 的理论计算分析了吸附的结构特征. 计算得到的 Pt-NO 伸缩振动 (ν_2) 频率基本保持不变, 受阻平动 (ν_3, ν_4) 和受阻转动 (ν_5, ν_6) 完全是简并的. 采用 CI-NEB 方法讨论了 NO 在 Pt(111) 表面的离解过程, 研究结果表明 NO 在 Pt(111) 表面的离解比较困难, 必须克服 2.29 eV 的能垒.

关键词: 离解, 吸附, 密度泛函理论

PACS: 68.35.Ja, 68.43.Jk, 31.15.E-

1 引言

原子、分子与金属表面的相互作用是表面科学的一个重要研究课题, 原子、分子的表面吸附会影响金属的表面结构以及金属表面的活性, 这些变化的发生本质上是由于通过吸附, 吸附物根本性地影响了基底的电子结构. 由于 Pt 具有耐热耐酸, 耐腐蚀, 抗氧化以及高温稳定性好等优点, 因而 Pt 及其合金被广泛应用于催化工业中.

NO 在 Pt 表面的吸附和反应一直是备受关注的课题, 主要是因为汽车尾气催化转化过程中的重要应用. 此外, 由于 NO 反键轨道 $2\pi^*$ 存在未配对电子, 这增加了反应的多样性, 吸引了很多学者的关注. 当前已有很多文献^[1-4]对 NO 在 Pt 表面的吸附结构进行了讨论, 但仍然存在一些争议. Gland 和 Sexton^[5]通过了“点模型”表明, NO 在低覆盖度下的稳定吸附位为桥位, 随着覆盖度增加转移到顶位, 这一结果后来被很多文献所支持^[2,3]. 然而 Materer 等^[6]通过动态低能电子衍射 (LEED) 分析得出在 0.25 ML 覆盖率下

最稳定的吸附位却是 fcc 位, 显然与 Gland 等人的结论矛盾, 这又重新引起了大量理论和实验工作者的关注. Ge 和 King^[4]采用基于广义梯度近似 GGA 的密度泛函理论计算发现最稳定的吸附位也是 fcc 位, 支持了 LEED 实验的结果. 目前, 关于 NO 在 Pt(111) 表面的振动和离解过程的研究很少见文献报道. 本文基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 采用 Climbing Image Nudged Elastic Band (CI-NEB)^[7-12]方法深入研究了 NO 在 Pt(111) 表面的离解机理.

2 计算方法

全部计算采用基于密度泛函理论的 VASP 软件包来进行. 电子-芯电子相互作用采用投影缀加波 PAW 势 (projector augmented wave) 或超软赝势 USPP (Ultra-Soft Pseudopotential) 来处理, 取 450 eV 作为平面波动能截断点. 通过不同的交换关联势对晶体 Pt 的结构进行了优化计算, 结果如表 1 所示, 明显看出分别采用 PAW 和 USPP 的局域

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974139, 10964002) 和贵州省科技厅自然科学基金 (批准号: 黔科合 J 字 LKS[2009]06, 黔科合 J 字 [2010] 2146, 黔科合 J 字 [2010]2137) 资助的课题.

† E-mail: lvbing@gznu.edu.cn

密度近似 (LDA) 下的 CA 泛函^[13,14] 得到的 Pt 的晶格常数与实验值 3.92 Å^[15] 最为接近.

采用超原胞 (supercell) 模型来模拟 Pt(111) 表面, Pt 原子层取 6 层, 每一层 4 个原子 (覆盖率为 0.25 ML), 相邻表面层之间通过 15 Å 厚的真空层隔开, 分子吸附于表面的一侧, 保持 Pt(111) 表面的最底两层原子固定, 然后对吸附的分子以及除了最底两层原子外的其余衬底原子层进行弛豫, 采用共扼梯度 (conjugate-gradient) 算法优化原子的位置, 采用网格为 $(7 \times 7 \times l)$ 的 Monkhorst-Pack 特殊 k 点方法来处理表面的布里渊区积分, 将总能量小于 10^{-6} eV 以及作用在原子上的 H-F(Hellmann-Feynman) 力小于 0.01 eV/Å 分别作为自洽收敛标准和原子结构优化中力的收敛判据, 采用对角化有限差分法构建 Hessian matrix 矩阵来计算振动频率. 上述所选取的计算参数 (截断能、原子层厚度、真空层厚度和布里渊区积分 K 点) 都经过收敛性测试.

3 计算结果与讨论

3.1 附结构

为了更好说明 NO 在 Pt(111) 表面吸附后结构的变化, 用以下参数来描述 (如图 1), 其中, d_{N-O} 表示 NO 分子的 N-O 键长, Z_{O-Pt} 是氧原子与表面最近 Pt 原子的垂直距离, Z_{N-Pt} 是氮原子与表面最近 Pt 原子的垂直距离, ΔZ_{Pt} 表示表面 Pt 原子的凸

凹变化, d_{1-2} , d_{2-3} 和 d_{3-4} 分别表示对应的层之间的距离, d_{Pt-Pt} 则表示同一层两个相邻 Pt 原子之间的平均距离.

差分电荷密度的计算方法如下:

$$\Delta\rho(r) = \rho_{ad}(r) - \rho_{surface}(r) - \rho_{mole}(r), \quad (1)$$

其中 $\rho_{ad}(r)$ 表示吸附体系总的电荷密度, $\rho_{surface}(r)$ 表示表面的电荷密度, $\rho_{mole}(r)$ 则表示自由 NO 分子位于单胞中相应吸附位时的电荷密度.

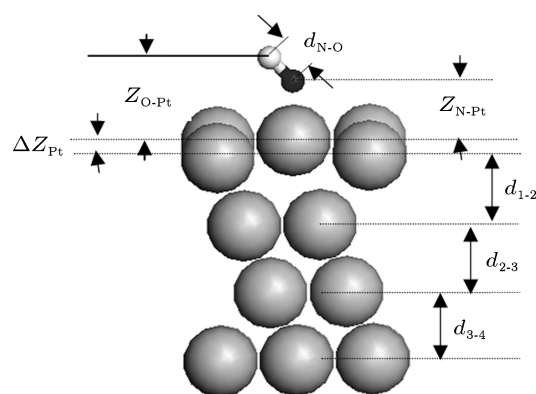


图 1 NO 在 Pt(111) 表面吸附的结构参数

表 1 Pt 的结构参数

结构	PAW		USPP		实验值	
	GGA	LDA	GGA	LDA		
	PW91	PBE	CA	CA		
Pt	3.986	3.977	3.906	3.991	3.91	3.92 ^[15]

表 2 NO 分子在 Pt(111) 表面的吸附参数

吸附位	E_{ad}/eV	$d_{N-O}/\text{Å}$	$Z_{O-Pt}/\text{Å}$	$Z_{N-Pt}/\text{Å}$	$d_{Pt-Pt}/\text{Å}$	$\Delta Z_{Pt}/\text{Å}$	$\Delta d_{1-2}/\text{Å}$	$\Delta d_{2-3}/\text{Å}$	
fcc	PAW-CA	1.76	1.20	2.44	1.24	2.824	0.02	-0.12	0.07
	PAW-PBE	1.79 1.81 ^[17]	1.19	2.51	1.27	2.877	0.07	-0.017	-0.004
	USPP-CA	1.92	1.30	2.49	1.19	2.84	0.06	-0.05	0.006
	Exp. ^[16]		1.19	2.52	1.31		0.08	0.0177	-0.0044
hcp	PAW-CA	1.62	1.20	2.47	1.27	2.792	0.05	-0.03	0.003
	PAW-PBE	1.69 1.67 ^[17]	1.21	2.51	1.30	2.842	0.05	-0.04	-0.0001
	USPP-CA	1.78	1.29	2.52	1.22	2.805	0.05	-0.04	0.006
top	PAW-CA	1.38	1.17	2.58	1.91	2.769	0.06	-0.031	0.006
	PAW-PBE	1.42 1.41 ^[17]	1.18	2.68	1.95	2.828	0.04	-0.04	0.007
	USPP-CA	1.54	1.25	2.71	1.87	2.78	0.05	-0.06	0.004

表 2 中列出了不同交换关联势的 NO 分子吸附于 fcc, hcp 和 top 位的优化结构参数, 通过与实验值 [16] 比较, 得出采用 PAW-PBE 的计算结果与实验值符合较好, 下面的分析就主要以 PAW-PBE 的计算结果进行讨论. 从表中计算的吸附能可以得出, fcc 位是最稳定的吸附位, 而 hcp 位是次稳定的吸附位, 本文没有给出 NO 分子吸附于 Bridge 位的结构参数, 主要是因为 Bridge 位不是一个能量局域极小的吸附位, 最终滑向最稳定的 fcc 位, 这一结论与 Gland^[5] 给出的在较低覆盖度时稳定吸附位为 Bridge 的吸附模型相矛盾, 但是与文献 [17] 一致. 显而易见, NO 分子吸附于这三个位置时, N—O 键长有明显被拉长的趋势, fcc 和 hcp 位的结果较为明显, 相对于自由分子的键长 1.171 Å, 分别拉长了 0.019 Å 和 0.039 Å. 在 fcc 和 hcp 两种位置上的吸附, 初始时 NO 分子是垂直放置的, 优化后 NO 分子仍然垂直于 Pt(111) 表面; 但是 NO 分子在 top 位吸附时, 优化结构差异较大, 主要体现在: 初始时 NO 分子垂直 Pt(111) 表面放置, 进行弛豫之后 NO 分子有所倾斜, Pt 表面与 N—O 键的夹角为 35.47°, 本文计算结果与文献 [17] 结论一致.

从表 2 还可以看出, NO 分子吸附于 fcc, hcp 和 top 位时, N 原子和 O 原子到表面最近邻 Pt 原子的垂直距离有所不同, 其中在 fcc 位吸附时, N 原子到表面最近邻 Pt 的垂直距离为 $Z_{N-Pt} = 1.27$ Å, O 原子到表面最近邻 Pt 的垂直距离为 $Z_{O-Pt} = 2.51$ Å, 在 top 位吸附时, $Z_{N-Pt} = 1.18$ Å, $Z_{O-Pt} = 2.68$ Å. 同时由于相互作用, NO 分子吸附于 fcc, hcp 和 top 位时, 也引起了层间距的变化, 第一二层间距变化 Δd_{1-2} 存在收缩的趋势, 二三层的间距变化显得不是很明显, 这也同 NO 分子只与表面最近邻 Pt 原子有较强的作用有关. 对于表面凹凸变化 ΔZ_{Pt} , 三个吸附位的表面凹凸变化不是很大, 且 fcc 位比 hcp 和 top 位大, 这是由于 fcc 位是最稳定吸附位的缘故, 同样 NO 分子与表面 Pt 原子的相互作用也引起了层内 Pt 原子

的横向位移, 如表 2 所示, fcc 位的表面 Pt 原子间距为 2.877 Å, 相对于清洁表面原子间距 2.812 Å, 发生了 0.065 Å 的横向位移, 而 hcp 位的横向位移只有 0.03 Å, 表面 Pt 原子的横向位移的存在最终也使得 NO 分子与表面形成很强的键, 实现 NO 分子可以更稳吸附于表面.

3.2 NO 在 Pt(111) 表面吸附的 STM 图像

根据 Tersoff-Hamann 等人 [18] 所提出的 T-H 近似, 隧穿电流计算如下:

$$I(V) \propto \int_{E_f}^{E_f+eV} dE \rho(r, E),$$

$$\rho(r, E) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \delta(E - E_i), \quad (2)$$

其中, $\rho(r, E)$ 为表面局域态密度分布, $\psi_i(r)$ 为与能量 E_i 对应试样的波函数, E_f 为体系的 Fermi 能级, V 为 STM 中加的偏压. 本文计算了在 -0.1 eV 的偏压和针尖相对于 NO 覆盖层的距离为 1.0 nm 的 STM 图像, 如图 2 所示, 由于样品占据态的电子性质通过负向偏压来反映, 而正偏压测量到的则是样品非占据态的电子性质. 从图 2 可以明显看到 fcc, hcp 和 top 位的 STM 图像具有不同的衬度, STM 图像中亮点为 NO 分子的位置, 并且衬底 Pt 原子在 STM 图像上都有明显的痕迹存在, 但是衬底 Pt 原子的 STM 图像亮度有所不同, fcc 位的 NO 分子与衬底 Pt 原子的 STM 图像的亮度差异较 hcp 和 top 位的明显, 说明 -0.1 eV 附近 hcp 和 top 位的 NO 分子与衬底 Pt 原子存在较强的相互作用, fcc 位的 NO 分子与衬底 Pt 原子的相互作用相对较弱. 同时从图 2 中还可以看出 NO 分子在 Pt(111) 表面的 fcc, hcp 和 top 位吸附后表面原子没有发生重构, 与文献 [19] 的实验结果符合, 水平方向存在较为明显的径向位移, 这同在 Pt(111) 表面的 fcc, hcp 和 top 位吸附时的结构特征一致.

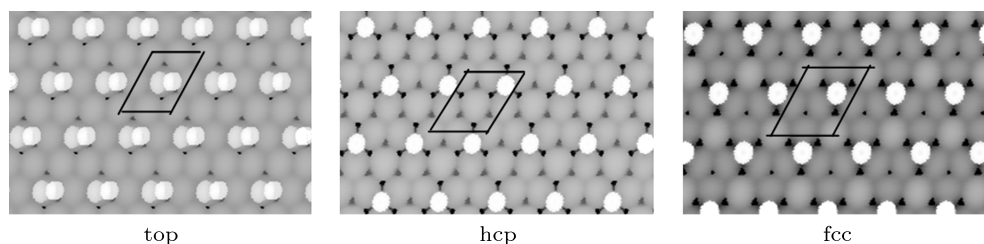


图 2 NO 分子在 fcc, hcp 和 top 位 $V = -0.1$ eV 的 STM 形貌图

3.3 电子特性

图 3 给出了 NO 分子吸附在 fcc, hcp 和 top 位的差分电荷密度. 从图中可以看出, top 位吸附的电子转移主要体现在靠近 NO 分子的表面 Pt 原子之间, 二三层的 Pt 原子与 NO 分子之间电子转移较少, fcc 和 hcp 位吸附的电子转移与 top 位存在明显不同, 除了在靠近 NO 分子的表面 Pt 原子之外, 二

三层的 Pt 原子与 NO 分子之间也存在较大的电子转移, 而且 fcc 位吸附时的电子转移较 hcp 位明显, 即 NO 分子在 fcc 位吸附时最为稳定. 但是, 在低覆盖度下, NO 分子也都只和最近邻的 Pt 原子有较强的相互作用, 而 NO 分子和次近邻以及下层 Pt 原子的相互作用较弱, 这也是导致 NO 分子在 fcc 位和 hcp 位时的差分电荷密度相似以及吸附能相差不大的根本原因.

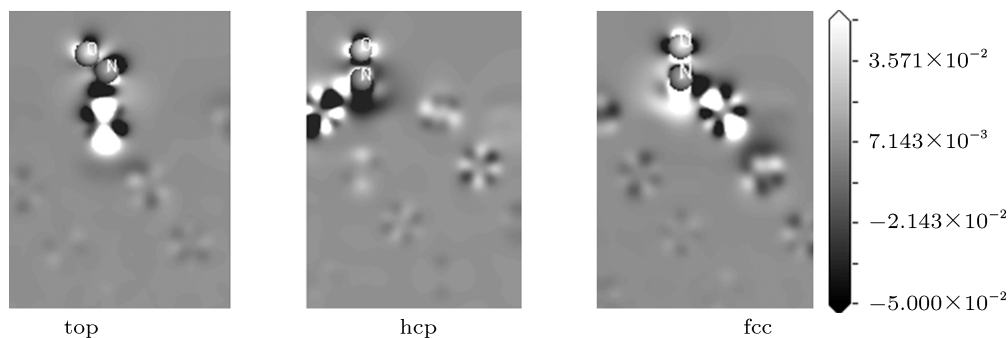


图 3 NO 分子在 Pt(111) 表面 top, hcp 和 fcc 位吸附的差分电荷密度图

图 4 和图 5 表达了吸附在 fcc, hcp 和 top 位的 NO 分子以及 Pt 原子的 5d 态的投影态密度. 为了有效地体现出 NO 分子轨道与 Pt 原子 5d 态的杂化作用, NO 分子的 π 和 σ 轨道可以通过 N 和 O 的 $2s$, $2P_x$, $2P_y$ 和 $2P_z$ 求和得到, 即 $\pi = N_{2P_x} + N_{2P_y} + O_{2P_x} + O_{2P_y}$, $\sigma = N_{2s} + N_{2P_z} + O_{2s} + O_{2P_z}$. 从图中可以明显看出在 hcp, top 和 fcc 位吸附以后, Pt 原子的 5d 态和 NO 分子的各个轨道由于相互作用都发生了一定的变化, 尤其是在最稳定的 fcc 吸附位. NO 的分子轨道与 Pt 原子 5d 态的杂化作用主要体现在两个能量区域, 其中在 -9 eV 到 -7 eV, 主要为 NO 的 1π , 5σ 分子轨道与 Pt 原子 5d 态之间杂化作用, 根据图 5 的局部放大图, 在 top 位, 杂化作用具体为 1π , 5σ 分子轨道与 Pt 原子的 d_{z^2} , 在 hcp 和 fcc 位, 主要为 1π , 5σ 分子轨道与 Pt 原子的 d_{yz} . 对于 -6 eV 到 0 eV 能量区域, 则主要为 NO 的 $2\pi^*$ 分子轨道与 Pt 原子 5d 态之间杂化作用, 根据图 5 的局部放大图, 在 fcc, hcp 和 top 位时, 杂化作用则主要表现为 NO 的 $2\pi^*$ 分子轨道与 Pt 原子 d_{xz} 和 d_{yz} 之间.

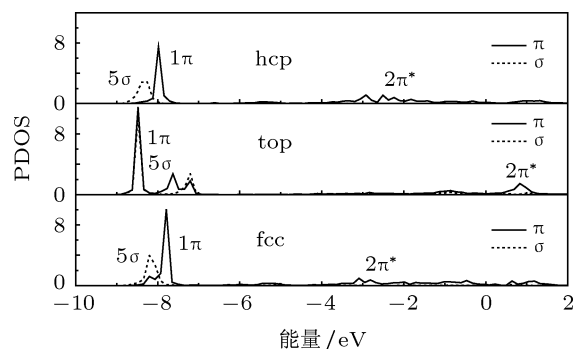


图 4 fcc, hcp 和 top 位的 NO 分子的投影态密度

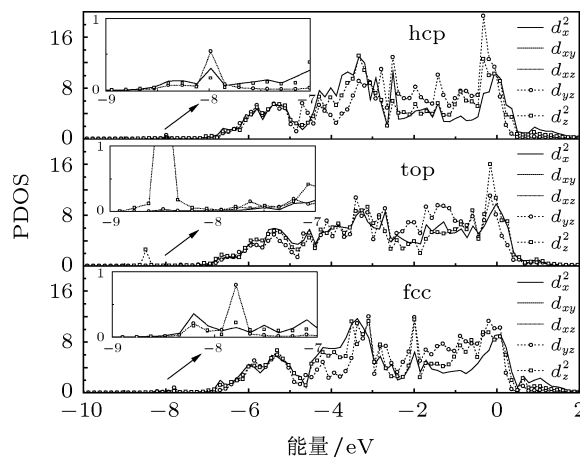


图 5 fcc, hcp 和 top 位的 Pt 原子的投影态密度

3.4 振动分析

基于前面通过优化所获得的几何结构, 本文深

入分析了 NO 分子在 Pt(111) 表面 hcp 和 fcc 位吸附时的振动特征. 在计算过程中采用最普遍的刚性表面近似, 即将优化的 Pt(111) 表面的几何结构保持固定, 让不同吸附位的 N 和 O 原子在单胞中运动, 而且在本文中忽略了吸附物内部振动模式和外部振动模式之间的耦合效应 [20]. 相对于自由的 NO 分子而言, NO 分子在 Pt(111) 表面 hcp 和 fcc 位吸附后出现了新的振动模式, 但是这些振动模式仍然与自由分子的转动和平动自由度相对应, 只不过 NO 分子在 Pt(111) 表面吸附后, 严重阻碍了 NO 分子的转动与平动自由度, 最终导致 NO 分子在 Pt(111) 表面上有 $3N$ 个振动模式, 即存在六个振动模式 [20]: N-O 伸缩振动 (ν_1), Pt-NO 伸缩振动 (ν_2), 二重简并的受阻平动 (ν_3, ν_4) 和二重简并的受阻转动 (ν_5, ν_6)(如图6所示).

采用 PAW 的 LDA-CA 和 GGA-PBE, USPP 的 LDA-CA, 表 3 列出了 NO 分子在 Pt(111) 表面的 hcp 和 fcc 位吸附时的振动频率, 其中 a) 表示 PAW 的 LDA-CA 计算结果, b) 表示 PAW 的 GGA-PBE 计算结果, c) 表示 USPP 的 LDA-CA 计算结果. 对于 N-O 伸缩振动模式 ν_1 , 本文采用 PAW 的 GGA 下的 PBE 泛函计算结果与文献 [16] 的理论计算结果最为接近, 但都与实验值 [21] 存在一定的差异, 差异的原因在于实验值是采用高分辨电子能量损失谱 (HREELS) 在 130 K 下的测量结果, 而理论上是在 273.15 K 下的计算结果. 一般情况下, 对很多过渡金属表面, 由于分子和表面的成键, 将削弱分子中原子间的原来振动. 从表 3 中在 hcp 和 fcc 位置处的 N-O 伸缩振动频率都

小于自由分子的伸缩振动频率可以得到验证, 而且伸缩振动频率满足: $\nu_1(\text{fcc}) < \nu_1(\text{hcp})$, 这说明 fcc 位的 NO 分子与 Pt(111) 表面有较强的成键作用, 从而证明最稳定吸附位置为 fcc 位, 与吸附能的计算结果一致.

同时我们还计算了 NO 分子吸附在 hcp 和 fcc 位的 ν_2, ν_3 和 ν_4 以及 ν_5 和 ν_6 (如表 3 所示). 对于与 Pt 原子声子振动之间存在耦合所引起的 ν_2 振动模式, 表中 NO 分子在 hcp 和 fcc 吸附位的计算结果表明, NO-Pt 伸缩振动频率基本保持不变, 从表中还可以看出 ν_3 和 ν_4, ν_5 和 ν_6 完全是简并的, 这与文献 [20] 关于 CO 分子在 Rh 表面吸附时得到的结论是一致的.

3.5 NO 在 Pt(111) 表面的离解

CI-NEB 方法专门考虑到了过渡态的定位问题. CI-NEB 与 NEB 的关键区别是能量最高点受力的定义, 在 CI-NEB 中这个点不会受到相邻点的弹簧力, 这样就可避免能量最高点的位置被拉离过渡态, 这个方法只需要很少的图像 (image), 比如包含初、末态总共 5 个甚至 3 个点就能准确定位过渡态, 比直接使用很多 image 的 NEB 方法能在更短时间内得到更准确的 MEP, 是目前最有效的寻找过渡态的方法之一. 保持反应物和产物的结构固定, 通过线性内插得到中间态结构, 采用准牛顿算法对中间态进行优化, 直到原子的每一个自由度所受到的最大力小于 0.02 eV/\AA , 在电子弛豫过程中, 总能量自洽收敛判据为小于 10^{-5} eV .

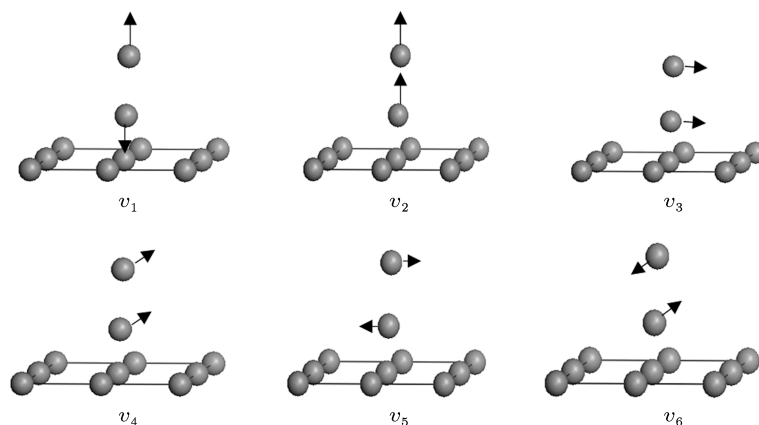


图 6 NO 分子在 Pt(111) 表面吸附时的振动模式图 (N-O 伸缩振动 (ν_1); Pt-NO 伸缩振动 (ν_2); 受阻平动 (ν_3, ν_4); 受阻转动 (ν_5, ν_6))

表3 NO分子在Pt(111)表面不同吸附位的振动频率(cm^{-1})

振动模式	fcc	hcp	gas
ν_1	1613.04 ^{a)} , 1535.51 ^{b)} , 1547.97 ^{c)} , 1604 ^[17] , 1538 ^[21] , 1490 ^[16] 343.54 ^{a)} , 339.45 ^{b)} ,	1636.48 ^{a)} , 1549.067 ^{b)} , 1565.76 ^{c)} , 1620 ^[17] , 1561 ^[21] , 1508 ^[16]	1903 ^[22]
ν_2	387.01 ^{c)} , 310 ^[21] , 290 ^[16]	332.34 ^{a)} , 310.41 ^{b)} , 365.96 ^{c)} , 315 ^[21]	
ν_3	184.21 ^{a)} , 179.19 ^{b)} , 160.3 ^{c)}	175.28 ^{a)} , 182.99 ^{b)} , 193.42 ^{c)}	
ν_4	184.03 ^{a)} , 178.29 ^{b)} , 160.22 ^{c)}	174.37 ^{a)} , 181.02 ^{b)} , 193.35 ^{c)}	
ν_5	445.01 ^{a)} , 392.45 ^{b)} , 433.8 ^{c)}	419.72 ^{a)} , 395.46 ^{b)} , 431.71 ^{c)}	
ν_6	445.3 ^{a)} , 393.25 ^{b)} , 434.81 ^{c)}	419.88 ^{a)} , 395.69 ^{b)} , 431.88 ^{c)}	

通过计算O和N原子在Pt(111)表面的吸附结构得出O和N原子在Pt(111)表面的最佳吸附位置都为fcc位,而且O和N原子在Pt(111)表面吸附时,fcc位和hcp位差异较小,因此在考虑NO在Pt(111)表面的离解时,本文也考虑了其他可能的离解末态结构,经过计算得到N(fcc)+O(fcc)的离解末态与表面的相互作用最强,是最稳定的离解末态吸附结构。

图7给出了NO分子从最稳定吸附为fcc位分解为fcc位共吸附态N+O的最小能量路径。可以明显看出NO分子的离解需克服的势垒能量为2.29 eV。图7还表达了NO分子在Pt(111)表面离解过程中结构变化的侧视图。对于离解过程主要关键点是决定过渡态结构。线性分子NO初始状态是吸附于fcc位,分子轴与表面垂直,反应开始NO的分子轴有所倾斜,在过渡态的时候,NO分子几乎平行于Pt表面,并且N和O原子都靠近桥(bridge)位,主要因为桥位能量较高,结构很不稳定,最后分子键N-O断开,两个原子各自移向最稳定的fcc吸附位。表4给出了离解过程中分子键N-O的长度、O到Pt表面的距离 $Z_{\text{O-Pt}}$ 和N到Pt表面的距离 $Z_{\text{N-Pt}}$ 的变化情况,在离解过程中分子键N-O的长度从初态的1.213 Å逐渐伸长至2.815 Å,为了O原子能够与邻近的Pt原子结合, $Z_{\text{O-Pt}}$ 则逐渐减小, $Z_{\text{N-Pt}}$ 有所增加,但是变化极小,过渡态以后的image结构中, $Z_{\text{O-Pt}}$ 与 $Z_{\text{N-Pt}}$ 差别较小,NO分子几乎与Pt表面保持水平。

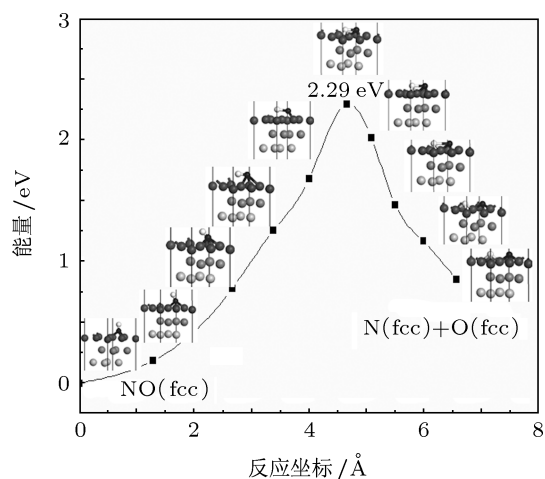


图7 NO分子在Pt(111)表面离解的最小能量路径

表4 NO分子在Pt(111)表面离解的结构参数

	$d_{\text{N-O}}/\text{Å}$	$Z_{\text{O-Pt}}/\text{Å}$	$Z_{\text{N-Pt}}/\text{Å}$
fcc	1.213	2.478	1.265
image1	1.223	2.427	1.296
image2	1.642	2.301	1.415
image3	1.494	2.031	1.869
image4	1.851	1.738	1.423
image5	1.834	1.389	1.336
image6	2.112	1.311	1.252
image7	2.48	1.225	1.163
image8	2.806	1.202	1.122
fcc+fcc	2.815	1.135	1.034

4 结论

基于密度泛函理论和周期平板模型研究了 NO 在 Pt(111) 表面的吸附结构, 通过刚性表面近似计算了 NO 在 Pt(111) 表面的振动频率, 采用 CI-NEB 方法深入讨论了 NO 在 Pt(111) 表面的离解过程, 得出以下结论:

1. fcc 位是最稳定的吸附位, Bridge 位能量较高, 很不稳定, 最终会滑向 fcc 位.

2. STM 图像的理论计算结果表明 NO 在 Pt(111) 表面 fcc, hcp 和 top 位吸附后表面原子没有发生重构, fcc 位吸附后水平方向存在较为明显

的径向位移.

3. 计算得到的 Pt-NO 伸缩振动频率 (ν_2) 基本保持不变, 受阻平动 (ν_3, ν_4) 和受阻转动 (ν_5, ν_6) 完全是简并的.

4. NO 在 Pt(111) 表面的离解比较困难, 必须克服 2.29 eV 的能垒.

由于表面的计算量较大, 本文在计算过程中没有考虑相对论效应, 在以后的工作中将进一步深入讨论相对论效应对吸附结构、离解过程的影响.

感谢荷兰屯特大学纳米研究所的 Vanpoucke 教授在 STM 计算提供的帮助

-
- [1] Ibach H, Lehwald S 1978 *Surf. Sci.* **76** 1
- [2] Hayden B E 1983 *Surf. Sci.* **131** 419
- [3] Ranke W 1989 *Surf. Sci.* **209** 57
- [4] Ge Q, King D A 1998 *Chem. Phys. Lett.* **285** 15
- [5] Gland J L, Sexton B A 1980 *Surf. Sci.* **94** 355
- [6] Materer N, Barbieri A, Gardin D, Starke U, Batteas J D, VanHove M A, Somorjai G A 1994 *Surf. Sci.* **303** 319
- [7] Yao R, Wang F H, Zhou Y S 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S176 (in Chinese) [姚蕊, 王福合, 周云松 2009 物理学报 **58** S176]
- [8] David T, Franise N 2010 *Phys. Rev. B* **81** 174108
- [9] Yao H Y, Gu X, Ji M, Zhang D E, Gong X G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6042 (in Chinese) [姚红英, 顾晓, 季敏, 张笛儿, 龚新高 2006 物理学报 **55** 6042]
- [10] Huang G Y, Wang C Y, Wang J T 2010 *Chin. Phys. B* **19** 13101
- [11] Heinola K, Ahlgren T, Nordlund K, Keinonen J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094102
- [12] Lin F, Zheng F W, Ouyang F P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S193 (in Chinese) [林峰, 郑法伟, 欧阳方平 2009 物理学报 **58** S193]
- [13] Perdew J P, Chevary J A, Voso S H 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [15] Gonze X, Beuken J M, Caracas R 2002 *Computational Materials Science* **25** 478
- [16] Matsumoto M, Tatsumi N, Fukutani K, Okano T 2002 *Surf. Sci.* **513** 485
- [17] Zeng Z H 2006 *MS Thesis* (Changsha: Hunan University) (in Chinese) [曾振华 2006 硕士学位论文 (长沙: 湖南大学)]
- [18] Tersoff J, Hamann D R 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1998
- [19] Matsumoto M, Fukutani K, Okano T, Miyake K, Shigekawa H, Kato H, Okuyama H, Kawai M 2000 *Surf. Sci.* **454** 101
- [20] Xiang H Y 2004 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: Sichuan University) (in Chinese) [肖海燕 2004 博士学位论文 (成都: 四川大学)]
- [21] Gajdos M, Hafner J, Eichler A 2006 *J. Phys.: Condens. Matter.* **18** 13
- [22] Nakamoto K 1986 *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (New York: Wiley) p283

The vibration and dissociation of NO on Pt (111) surface*

Lü Bing¹⁾ Linghu Rong-Feng²⁾ Song Xiao-Shu¹⁾ Li Ying-Fa¹⁾
Yang Xiang-Dong³⁾†

1) (*School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China*)

2) (*School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal College, Guiyang 550018, China*)

3) (*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

(Received 15 August 2011; revised manuscript received 15 January 2012)

Abstract

The absorption of NO on the Pt (111) surface is investigated based on the density functional theory and the periodic slab model. The absorption structure is analyzed through scanning tunneling microscopy (STM) image. The calculated Pt-NO stretching vibration (ν_2) frequency is almost unchanged, and the frequencies of blocked translation (ν_3, ν_4) and blocked rotation (ν_5, ν_6) are completely degenerate. The dissociation processes of NO on Pt (111) surface are discussed in detail using the CI-NEB method. The results show that the dissociation of NO on Pt (111) surface is difficult and it must overcome 2.29 eV energy barrier to achieve it.

Keywords: dissociation absorption density functional theory

PACS: 68.35.Ja, 68.43.Jk, 31.15.E–

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974139 and 10964002), and the Science-Technology Foundation of Guizhou Province of China (Grant Nos. LKS[2009]06, [2010]2146, [2010] 2137).

† E-mail: lvbing@gznu.edu.cn