

# O 在 Au(111) 表面吸附的密度泛函理论研究<sup>\*</sup>

曾振华<sup>1,2)</sup> 邓辉球<sup>1)†</sup> 李微雪<sup>2)</sup> 胡望宇<sup>1)</sup>

1) (湖南大学应用物理系, 长沙 410082)

2) (中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

(2005 年 7 月 22 日收到, 2005 年 11 月 14 日收到修改稿)

应用密度泛函理论, 本文系统地研究了 O 在 Au(111) 表面上的吸附能、吸附结构、功函数、电子密度和投影态密度, 给出了覆盖度从 0.11ML 到 1.0ML 的范围内, O 的吸附特性随覆盖度变化的规律. 研究发现 O 的稳定吸附位为 3 重面心立方 (fcc) 洞位, O 在 fcc 洞位的吸附能对覆盖度比较敏感, 其值随着覆盖度的增加而减小; O 诱导 Au(111) 表面功函数的变化量与覆盖度成近线性关系, 原因是 Au 表面电子向 O 偏移, 形成表面偶极子; O—Au 的相互作用形成成键态和反键态, 且反键态都被占据, 造成 O—Au 键很弱, O 吸附能较小.

关键词: 表面吸附, Au(111) 表面, 密度泛函理论, 电子特性

PACC: 8265, 7115A

## 1. 引 言

Au 一直是作为一个很不活泼的金属来看待的, Hammer 等人<sup>[1]</sup>曾以 H<sub>2</sub> 在 Au(111) 表面上的解离吸附为例, 从理论上详细阐述了 Au 是惰性最强的金属的原因, 所以在很长一段时间, 并没有人看好 Au 能够成为一种优良的催化剂. 但自从 Haruta 等<sup>[2,3]</sup>发现沉积在金属氧化物上的 Au 纳米颗粒在低温下对 CO 有很高的催化活性以来, 已有众多的研究组开始对 Au/金属氧化物的催化吸附性能进行研究, 其中又以 Au 纳米颗粒在 TiO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等金属氧化物上的沉积物活性最高<sup>[4,5]</sup>. 其应用包括 CO 氧化、丙烯环氧化、H<sub>2</sub> 电化学氧化、CH<sub>4</sub> 氧化以及 NO 氧化等<sup>[2,3,6-14]</sup>. 在这些应用中, 最使人感兴趣的是 CO 氧化, 因为在温度低至 200K 时 Au 还能够把 CO 氧化<sup>[2,3]</sup>. 在质子交换膜燃料电池中 Au 可代替部分昂贵的 Pt 电极, 特别是防护 Pt 电极 CO 中毒方面有重大的经济和技术方面的意义<sup>[15-17]</sup>.

对于上述应用, 要弄清 Au 纳米颗粒具有较高催化活性的原因, 以及 O 在其中的角色, 就需要更好的了解 O 和 Au 表面的相互作用. 实验方面, Saliba 等人<sup>[18]</sup>以俄歇电子能谱和低能电子衍射为手段, 对

在臭氧气氛中的 O 原子吸附在 Au(111) 表面时 O 和 Au 的相互作用进行了系统地研究; Goodman 等人<sup>[19]</sup>利用扫描隧道显微镜, 研究并阐述了量子效应可能是 Au 纳米颗粒具有较高催化活性的原因. 理论方面, Mavrikakis 等人<sup>[20]</sup>以密度泛函理论 (DFT) 为手段, 首先研究了 O 吸附在 Au(111) 表面时, O 的吸附位、吸附能以及吸附能与 Au 原子层数之间的关系. 随后又对 O 吸附在有应变的 Au(111) 表面, 以及有应变和无应变的 Au(211) 表面上时, O 和 Au 的相互作用进行了研究<sup>[21]</sup>; Liu 等<sup>[22]</sup>也以 DFT 为手段, 主要从能量方面研究了 O 在 Au 表面上的吸附情况. 除此之外, German 和 Tielens 的文章中也提到了 O 在 Au 表面的吸附问题<sup>[23,24]</sup>. 可以看出, 虽然对 Au/金属氧化物应用方面的实验研究已经很多, 但对 O 和 Au 表面相互作用机理的研究, 特别是包括 DFT 在内的理论研究还是非常少的. 本文以 O 在 Au(111) 表面多个覆盖度下的吸附为例, 详细地研究 O 在 Au(111) 表面的吸附特性, 包括吸附能、吸附结构、O 诱导功函数变化、电子密度与差分电子密度、投影态密度等, 从而揭示 O 在 Au(111) 表面的吸附特性随覆盖度的变化规律, 以此加深对 Au 表面的吸附催化机理, 以及 O 在其中所起作用的理解.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 20403004)、湖南省自然科学基金(批准号: 03JJY3011)和中国科学院“百人计划”(批准号: 科发人教字 2005251)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人, E-mail: hqdeng@hnu.cn

## 2. 计算方法

本文的 DFT 计算采用基于赝势和平面波基组的 ABINIT 从头计算软件包<sup>[25]</sup>,程序采用高效的快速傅里叶变换算法来进行平面波在实空间和倒空间之间的转换<sup>[26]</sup>.在计算中选取平面波的截断能为 816eV,采用由 FHI98PP 程序<sup>[27]</sup>生成的、基于广义梯度近似(GGA)的赝势,电子的交换关联相互作用采用 PBE<sup>[28]</sup>交换关联函数.应用这些参数对 O<sub>2</sub> 和 Au 的一些参数进行了测试:O<sub>2</sub> 键长的计算值为 0.122nm 和实验值 0.121nm<sup>[29]</sup>符合很好;键能的计算值是 5.86eV,实验值约为 5.12eV<sup>[29]</sup>,计算值明显偏大是由于现在 DFT 理论还不能很好地描述孤立的 O 原子造成的<sup>[30,31]</sup>,但这对于研究 O 在 Au 表面的吸附是没有影响的. Au 的晶格常数计算值为 0.418nm,实验值为 0.408nm<sup>[29]</sup>,GGA 交换关联函数下的 DFT 计算高估了晶格常数,这和其他组的计算结果也是一致的<sup>[20,32]</sup>.

在计算 O 在 Au(111) 表面的吸附性能中, Au 基底 *z* 方向采用 4 个原子层,以及等价于 4 个 Au 原子层厚度的真空层(约 1.0nm),被吸附 O 原子放在 Au 基底表面的一侧.计算时对被吸附 O 原子及 Au 原子层的上面两层采用 BFG 最小化算法<sup>[33]</sup>进行了弛豫,当原子间力的最大值约小于 0.13eV/nm 时弛豫结束.

在计算过程中我们研究了 O 吸附在 fcc 洞位、hcp 洞位、桥位和顶位四个高对称位,由于 O 吸附在桥位和顶位很不稳定,所以本文只给出了 O 在 fcc 洞位和 hcp 洞位的吸附性能,其覆盖度( $\theta$ ) 在 0.11ML(monolayer)到 1.0ML 之间变化.当  $\theta$  为 0.11ML,0.25ML,0.33ML 和 1.0ML 情况,采用的表面超胞构型分别为  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R30° 和  $1 \times 1$ ,且每个超胞表面上放一个 O 原子; $\theta$  为 0.50ML 和 0.75ML 时采用  $2 \times 2$  构型并分别放置两个和三个原子;当  $\theta$  为 0.66ML 时采用  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R30° 构型上放置两个原子.应用 Monkhorst-Pack 方法<sup>[34]</sup>选取表面布里渊区 *k* 点:对  $1 \times 1$  表面构型的超胞,采用  $8 \times 8 \times 1$  的格子,对  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R30°、 $2 \times 2$  和  $3 \times 3$  情况,*k* 点取样分别为  $6 \times 6 \times 1$ 、 $4 \times 4 \times 1$  和等价于  $3 \times 3 \times 1$  的取样.为了改进 *k* 点取样的质量,还对  $1 \times 1$ 、 $2 \times 2$  和  $3 \times 3$  构型超胞的 *k* 点在 *x*,*y* 方向各平移了 1/3.对  $\theta$  为 0.11ML,

0.25ML,0.33ML,0.50ML,0.66ML,0.75ML 和 1.0ML 情况,第一不可约布里渊区 *k* 点数目分别为 3,5,7,10,7,5,15. $\theta$  为 0.50ML 时第一布里渊区 *k* 点数与  $\theta$  为 0.25ML 和 0.75ML 时不同的原因是前者的对称性比较低造成的.

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 吸附能

O 吸附在 Au(111) 表面 fcc 洞位和 hcp 洞位各个覆盖度下相对于 O 原子能量的吸附能( $E_{Ad}$ )如图 1 和表 1 所示.吸附能在这里的定义为

$$E_{Ad} = -\frac{1}{N}(E_{O/Au(111)} - E_{Au(111)} - NE_O), \quad (1)$$

其中 *N* 表示吸附在超胞表面的 O 原子的数目, $E_{O/Au(111)}$ 、 $E_{Au(111)}$ 、 $E_O$  分别表示吸附后的体系、吸附前的 Au(111)基底和孤立 O 原子的总能量.吸附能为正,代表吸附为放热反应,且数值越大表示 O-Au 相互作用越强.从图 1 中可以看出,吸附能随着  $\theta$  的增大而减小,各  $\theta$  下 O 吸附在 fcc 洞位时的吸附能总是高于吸附在 hcp 洞位时的吸附能.所以从能量方面可以看出, fcc 洞位是能量上更有利的吸附位.

Mavrikakis<sup>[20]</sup>计算了覆盖度为 0.25ML 时的吸附能,结果为 2.5—2.6eV;Liu 等人<sup>[22]</sup>研究了 0.11ML 和 0.25ML 时的情况,相应的结果为 2.78eV 和 2.47eV.如表 1 所示,我们的结果和他们的非常接近.对于同一族的 Ag 和 Cu,在  $\theta = 0.25$ ML 时,相应的计算结果分别为 3.52eV<sup>[35]</sup>和 4.41eV<sup>[36]</sup>;而对于同一周期的、位于 Au 左边的 Pt 和 Ir 而言,在  $\theta = 0.25$ ML 时,相关的计算结果为 4.26eV<sup>[30]</sup>和 4.57eV<sup>[37,38]</sup>.从这些对比中,可以发现 O 和 Au(111) 表面的相互作用是非常弱的,其原因是多方面的:与同一周期的 Ir, Pt 相比,是由于 5d 能带逐渐被占据,和 O 成键的反键态渐渐被占据,导致相互作用变弱(详见下文分析);与同一族的 Cu, Ag 相比,则是由于 d 带的宽度由 3d 到 5d 逐渐变大,使金属 d 电子态与 O 的 2p 电子态排斥作用增强造成的<sup>[1,39]</sup>.对于 fcc 洞位和 hcp 洞位的吸附能差别, Au(111) 和 Ag(111)<sup>[35]</sup>, Pt(111)<sup>[40]</sup>, Rh(111)<sup>[41]</sup>非常相似,都是 fcc 洞位吸附更稳定一些,只是在各个覆盖度时差别有所不同,而随着覆盖度的增加,由于 O 原子之间的横向斥力增强,吸附能都相应的减小.这几种过渡族金属都属于 fcc 结构,从这一点也可以得到一个过渡族 fcc

结构金属的普遍规律,即 O 在 fcc 结构过渡族金属(111)表面的稳定吸附位为 fcc 洞位,且吸附能随着覆盖度的减小而增加.与 fcc 结构金属相比,O 吸附在过渡族六方密堆结构金属表面就有所不同,如 O 吸附在 Ru(0001)面时,吸附能的最高点出现在覆盖度 0.11ML 与 0.25ML 之间,在这个范围内,O 之间有横向吸引相互作用,引起 O 原子的聚集<sup>[42]</sup>.

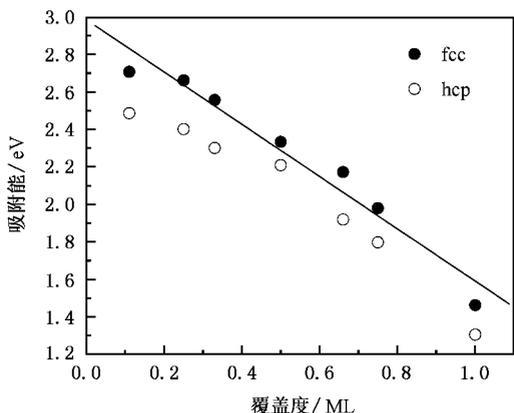


图 1 O 吸附在 Au(111) 表面 fcc 洞位和 hcp 洞位时各个覆盖度下的吸附能 ( $E_{Ad}$ ) 实线表示了吸附能的变化趋势

### 3.2. 吸附结构

如表 1 所示,O 吸附在 fcc 洞位时,Au 顶层原子的质心到 O 原子的高度更小,相互作用也更强.而 O 吸附在 hcp 洞位时导致 Au(111) 表面  $d_{12}$  和  $d_{23}$  变化较大,表面凸凹变化明显,这可能使 O 吸附在 hcp 洞位时不稳定.对于面心立方晶体的(111)表面,原子是按照 ABC 方式堆垛的,O 原子吸附在 fcc 洞位时正好可以延续这种堆垛方式,这可能是 O 吸附在 fcc 洞位更稳定的一个原因.我们发现,不仅仅 O 优先

吸附在 Au(111) 表面 fcc 洞位,对于过渡族 fcc 结构金属 Ag,Cu,Pt,Ir,Rh 等,O 也都延续这种堆垛方式<sup>[30,35-38]</sup>.

由于第 2 层 Au 原子横向位移很小,可以忽略,所以本文只考虑顶层 Au 原子和被吸附 O 原子的横向位移(如图 2 所示).由图 2(a),2(b),2(c)可以看出,当覆盖度为 0.11ML,0.25ML,0.33ML 时,O 原子把其最近邻的 Au 原子对称性的径向排开,形成的径向位移分别为 0.016nm,0.010nm 和 0.010nm;对 0.66ML 情况,由于每个 Au 原子和两个 O 原子成键,Au 原子的横向位移方向为与相邻两 O 原子连线相垂直的方向,也就是所有 Au 原子都向没被占有的一个 fcc 洞位聚集(如图 2(e)).对于上面四种覆盖度的情况,由于对称性,O 原子没有横向位移.对 0.50ML 情况,由于对称性低,O 原子和 Au 原子都发生了平面位移,且 Au 原子的位移是各向异性的,如图 2(d)所示,和 O 原子成双键的 Au 原子沿着相邻两 O 原子的垂线方向向远离两 O 原子的方向位移了 0.018nm,而和 O 原子成单键的 Au 原子以及 O 原子分别沿相反的方向位移了 0.010nm 和 0.012nm.对 0.75ML 覆盖度,如图 2(f)所示,与三个 O 原子成键的 Au 原子由于对称性,无横向位移,剩余的与两 O 原子成键的 Au 原子向没有被占有的 fcc 洞位方向位移了 0.011nm,而 O 原子向没发生横向位移的 Au 原子方向位移了 0.008nm.这都和 O 吸附在 Ag(111) 表面 fcc 洞位时各个覆盖度下的情况相似<sup>[35]</sup>,只是位移量比 O/Ag(111)体系的大一些,这也导致键长更长一些,相互作用更弱一些.不过无论是 Au 还是 O 的横向位移,都是尽量使 O 更接近金属表面,与表面原子形成更强的键,从而达到更稳定的吸附;另外 Au 和 O 的横向位移还可以降低表面偶极子的静电

表 1 不同覆盖度  $\theta$  下 O 吸附在 Au(111) 表面 fcc 洞位和 hcp 洞位时的结构参数和吸附能大小

覆盖度 $\theta$ /ML	$H$ /nm		$d_{O-Au}$ /nm		$d_{12}/\%$		$d_{23}/\%$		$E_{Ad}/eV$	
	fcc	hcp	fcc	hcp	fcc	hcp	fcc	hcp	fcc	hcp
0.11	0.118	0.126	0.217	0.218	0.58	1.23	-0.22	-0.34	2.71	2.49
0.25	0.123	0.126	0.215	0.217	0.64	1.91	-0.43	-0.60	2.66	2.40
0.33	0.126	0.132	0.219	0.220	-1.26	0.48	-0.43	-0.09	2.56	2.30
0.50	0.117	0.124	0.213	0.218	1.74	3.45	-0.79	-0.85	2.33	2.21
0.66	0.114	0.114	0.213	0.213	0.06	4.29	-0.16	-0.03	2.17	1.92
0.75	0.121	0.122	0.219	0.219	1.00	5.09	-0.66	-0.94	1.98	1.80
1.00	0.138	0.141	0.220	0.221	-4.11	-0.75	-0.86	-0.68	1.46	1.31

注  $H$  表示 O 原子距 Au 顶层质心的高度, $d_{O-Au}$  表示 O 和顶层最近邻 Au 原子的键长, $d_{12}$  和  $d_{23}$  分别表示第一、第二金属层间距以及第二、第三金属层间距弛豫后的变化量百分比(弛豫之前各层间距为 0.2415nm), $E_{Ad}$  表示 O 的吸附能大小.

排斥,这都将在后面详细说明.对于满覆盖度情况,

由于高对称性,O和Au都没有横向位移.

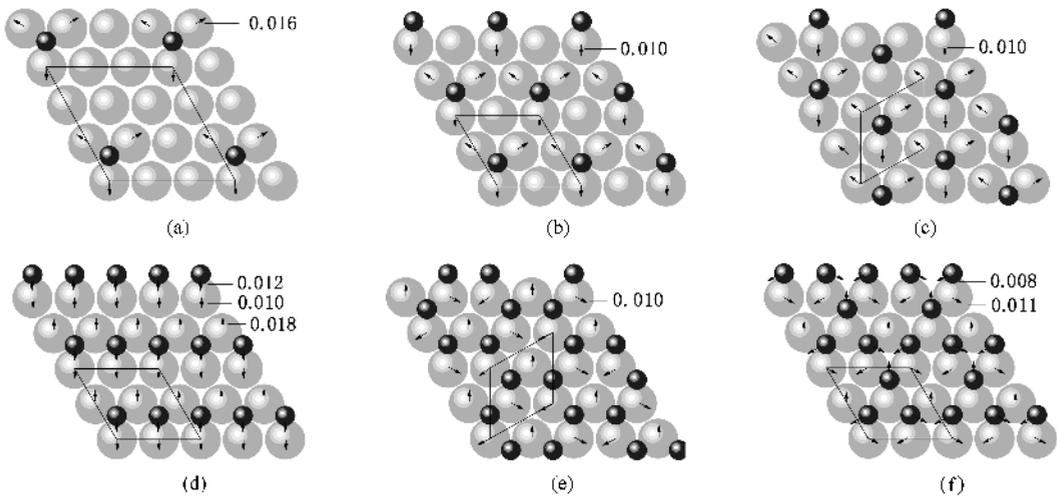


图2 O吸附在Au(111)表面fcc洞位时各覆盖度下的俯视图.灰色球代表Au原子,黑色球代表O原子.(a)(b),(c)(d)(e)(f)分别表示覆盖度为0.11ML,0.25ML,0.33ML,0.50ML,0.66ML,0.75ML时的情况.由黑线围成的菱形代表各个覆盖度计算时使用的表面超胞.箭头表示各覆盖度下原子在平面内的位移,位移量在右边给出,单位为nm.

O原子与Au层的相互作用也引起了O-Au键长的变化,如表1所示.由于O和Au原子的相互作用比较弱,吸附在fcc洞位和hcp洞位时,O和最近邻Au的键长变化并不大,在整个覆盖度范围内分别为0.213—0.220nm和0.213—0.221nm;而在同一覆盖度下,变化的范围小于0.005nm.对于O吸附在Ag(111)表面fcc洞位,相应键长在0.215—0.218nm之间<sup>[35]</sup>,与O和Au的相应键长相当,这也反应了Ag和Au两个贵金属的共同特征,即与O的作用都比较弱.对于Pt(111)表面,h(111)表面和Cu(111)表面,O吸附在最稳定的fcc洞位时相应的键长分别为0.205nm<sup>[30]</sup>,0.204nm<sup>[37]</sup>和0.191nm<sup>[36]</sup>(构型为(2×2), $\theta = 0.25\text{ML}$ ),这从另外一个方面反应了同一周期左侧过渡族金属和O原子的相互作用随着d电子态占有量的减少而增强,从而导致键长减小;同一副族上过渡族金属和O原子的排斥相互作用随着d带宽度变窄而减弱,相互作用加强,导致键长也相应减小<sup>[1,39]</sup>.

### 3.3. 电子特性

首先考虑O诱导Au(111)表面功函数的变化量( $\Delta\Phi$ ).Au(111)表面的功函数的计算值为5.16eV,实验值为5.31eV<sup>[43]</sup>,两者符合较好.O在Au(111)表面最稳定的两个吸附位fcc洞位和hcp洞位的 $\Delta\Phi$ 和 $\theta$ 的关系如图3(a)所示.从图中可以看出,无论是fcc洞位还是hcp洞位, $\Delta\Phi$ 和 $\theta$ 呈近线性关系, $\Delta\Phi$

随着 $\theta$ 的增加而增加,这与O/Ag(111)系统<sup>[35]</sup>以及O/Pd(111)系统<sup>[40]</sup>的结果一致.而O吸附在hcp洞位时的 $\Delta\Phi$ 大于吸附在fcc洞位时,这一点也和O/Ag(111)系统的结果一致<sup>[35]</sup>,但与O/Pd(111)系统相反<sup>[40]</sup>,说明Au(111)表面和Ag(111)表面有更相似的性质,这一点也和前面的分析一致.不过O诱导Au(111)表面功函数的变化量比O诱导Ag(111)表面和Pd(111)表面功函数的变化量都小,当 $\theta = 1.0\text{ML}$ 时,吸附在fcc洞位分别为1.41eV,3.9eV<sup>[35]</sup>和1.54eV<sup>[40]</sup>.这和O与金属间的电负性有关:因为功函数是电子克服势垒从金属中逃逸出需要的能量,而电负性是原子得失价电子能力的一种量度,所以两者存在着密切的关系.如O与Au,Ag,Pd的电负性差分别为1.1,1.6和1.3<sup>[29]</sup>,由覆盖度为1.0ML时Au,Ag,Pd的表面功函数的变化量 $\Delta\Phi$ 可以看出,电负性差别越大,O诱导功函数变化量越大.O诱导的其他金属(111)表面的功函数变化和金属电负性的关系也符合这一点,如Cu的电负性和Ag一样<sup>[29]</sup>, $\theta = 0.25\text{ML}$ ,被吸附在fcc洞位时,O诱导功函数的变化都在1.2—1.3eV之间<sup>[35,36]</sup>,比Au的0.34eV大;Ru,Rh和Pd的电负性也一样<sup>[29]</sup>, $\theta = 0.25\text{ML}$ ,被吸附在fcc洞位时,O诱导功函数的变化量都在0.5eV左右<sup>[40-42]</sup>,也比Au的要大,不过比Cu和Ag的要小.

O和金属这种电负性的差别还造成金属表面电子向被吸附O原子转移,随着覆盖度的增加,转移

电子数相应增加,从而导致金属失去电子难度加大,功函数增加  $\Delta\Phi$  也相应增加.金属表面电子向被吸附 O 原子的转移使 O 原子带负电,金属表面带正

电,从而形成偶极矩( $\mu$ ).利用 Helmholtz 方程,得到  $\mu$  和  $\Delta\Phi$  的关系为<sup>[35]</sup>

$$\mu = (12\pi)^{-1} A \Delta\Phi / \theta, \quad (2)$$

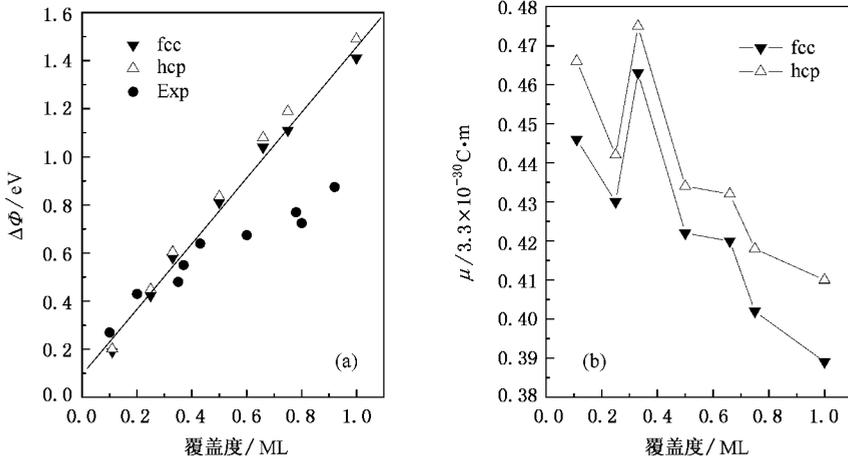


图3 O 吸附在 fcc 洞位和 hcp 洞位时,各覆盖度下功函数变化量  $\Delta\Phi$ (a) 和偶极矩  $\mu$ (b) 图(a)中 ●表示臭氧气氛中 O 诱导 Au(111) 表面功函数变化量的实验值<sup>[18]</sup>

其中  $A$  为  $(1 \times 1)$  的超胞的表面积,单位为  $\text{\AA}^2$ .O 吸附在 Au(111) 表面的两个稳定位 fcc 洞位和 hcp 洞位时,  $\mu$  和  $\theta$  的关系如图 3(b) 所示;  $\mu$  随着  $\theta$  的增加而减小.这是由于  $\mu$  与每个 O 原子上转移的电荷数有关,随着覆盖度的增加, Au 向 O 原子转移电子难度相应增大,导致每个 O 原子上的平均电荷数减少,从而偶极矩也相应减小,造成退极化效应.从图中可以看出,  $\theta = 0.33 \text{ ML}$  时,  $\mu$  有一个跳跃性增长,因为  $\mu$  除和每个 O 原子上的电荷数有关外,还和 O 与 Au 层距离、O—Au 键长以及 Au 层间的距离有关.如  $\theta = 0.33 \text{ ML}$  时,无论 O 吸附在 fcc 洞位还是 hcp 洞位, O 与 Au 层距离以及 O—Au 键长都是最长的( $\theta = 1.0 \text{ ML}$  时除外), Au 第一、第二层间距  $d_{12}$  也是除  $\theta = 1.0 \text{ ML}$  外最小的,所以会在  $\theta = 0.33 \text{ ML}$  处出现一个峰值. O 吸附在 Ag(111) 表面时同样也发现这一现象<sup>[35]</sup>.

实验方面, Saliba 研究了臭氧气氛中 O 吸附在 Au(111) 表面时  $\Delta\Phi$  和  $\theta$  的关系<sup>[18]</sup>, 如图 3(a) 所示.从图中可以看出,在  $\theta < 0.5 \text{ ML}$  时,  $\Delta\Phi$  的实验值和计算值符合较好,都近线性;而当  $\theta > 0.5 \text{ ML}$ ,  $\Delta\Phi$  的实验值明显小于计算值,且随  $\theta$  的增加明显变缓.对于这一实验现象, Saliba 认为低覆盖度时  $\Delta\Phi$  变化率较大(偶极矩较大)是由于吸附前表面已经因重构而抬高造成的,而 O 覆盖度较大时  $\Delta\Phi$  变化率较小(偶极矩较小),则是由于覆盖度较高时形成无序

表面,或者形成新的偶极矩可以忽略的化学吸附态,以及 O 进入了 Au 的次表面或者体相,形成的偶极矩无垂直于表面的贡献造成的.本文计算时给出的是一种理想模型,所有的 O 原子都吸附在表面上,而且在各个覆盖度下都是完全有序的,这在实验中是很难达到的.特别是在覆盖度较高时,由于 O 和 Au 的相互作用较弱, O 原子此时不可能都吸附在 Au(111) 表面,而是可能有相当一部分进入了表面内部,或者是 O 原子以分子形式脱附.因而实验中所测得的覆盖度并不是全部来自 Au(111) 表面,而是有一部分来自体相.这也是理论值和实验值在开始阶段符合较好,在覆盖度较大时出现较大差别的原因之一.

O 诱导金属表面偶极矩的形成还可以从电子密度更确切地看出,图 4 给出了 O 吸附在 fcc 洞位  $\theta = 0.25 \text{ ML}$  时的总电子密度和差分电子密度.差分电子密度为 O/Au(111) 系统总电子密度与 Au(111) 表面基底电子密度以及孤立 O 原子电子密度的差.从图中可以看出, Au 原子电子密度主要集中在靠近 O 原子的一方,并且向 O 原子迁移,从而使 O 带负电, Au 带正电,形成偶极子.从差分电子密度还可以看出, O 只和最近邻的 Au 有明显相互作用,这种相互作用引起电子之间的耦合和杂化; O 和次近邻以及下层 Au 的相互作用都比较弱,这也是为什么 O 吸附在 fcc 洞位和 hcp 时吸附能相差不大.由于此时每

个 Au 只和一个 O 有明显相互作用, O 和 O 之间的横向相互作用也不明显, 所以 0.11ML 和 0.25ML 时

吸附能相差也不大, 这一点从图 1 也可以看出.

O 和 Au 的相互作用也对态密度产生影响, 图 5

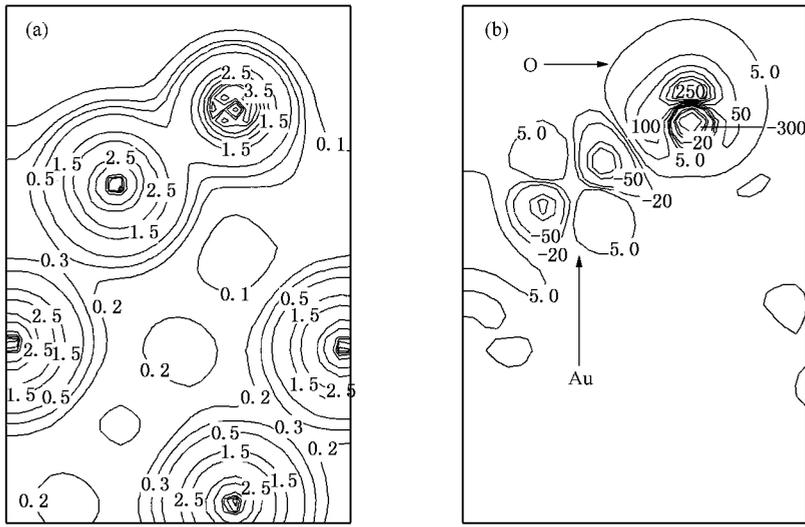


图 4 O 吸附在 Au(111) 表面 fcc 洞位, 覆盖度为 0.25ML 时, O/Au(111) 系统总的电子密度 (a) 和差分电子密度 (b) 等密度线位于过被吸附 O 原子, 且与 (111) 表面垂直、与 [112] 方向平行的 (110) 面

(a) 给出了 O 吸附前 Au 5d 态和孤立 O 原子态. 由于

0.11ML 与 0.33ML 的投影态密度和 0.25ML 的非常

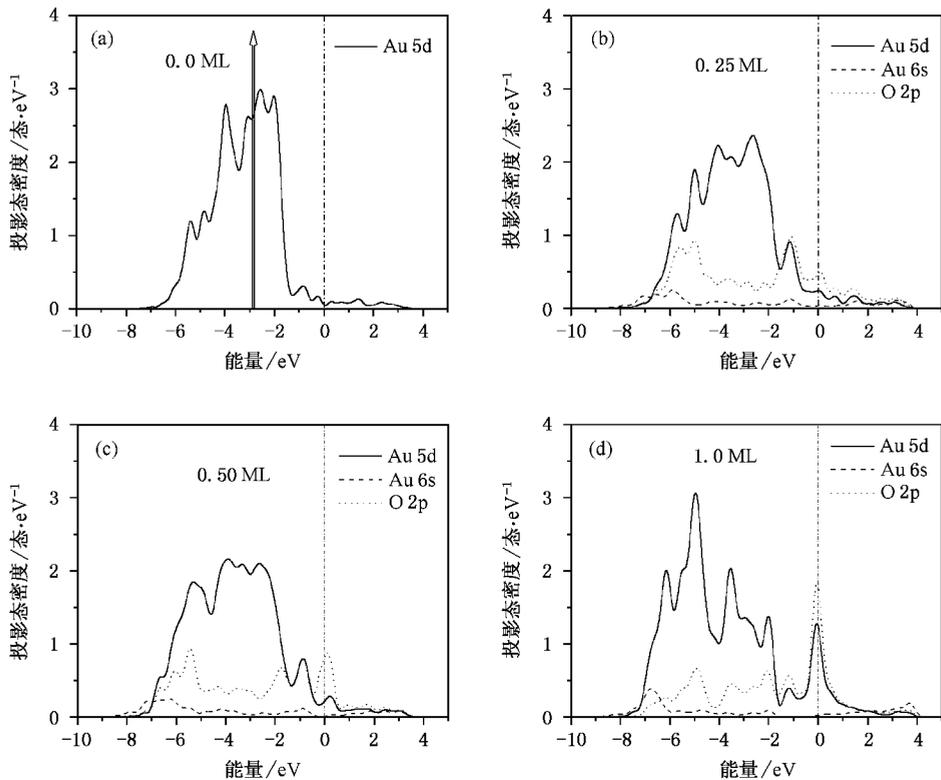


图 5 (a) 氧吸附前 Au 表面 5d 态的投影态密度, 箭头示意地给出了尖锐而狭窄的孤立 O 原子态 (b, c, d) 分别表示覆盖度为 0.25ML, 0.50ML, 1.0ML, O 吸附在 Au(111) 表面 fcc 洞位时的投影态密度. 图中实线表示 Au 5d 态, 虚线表示 Au 6s 态, 点画线表示 O 2p 态, 能量参考零点为费米能级

相似 0.66ML 与 0.75ML 的投影态密度和 0.50ML 时的也非常相似,这里就没给出,只给出更有代表性的 0.25ML、0.50ML 和 1.0ML 的,其相应的 O 吸附在 fcc 洞位时的投影态密度 Au 5d, Au 6s 和 O 2p 态在图 (b, c, d) 中给出。从图中可以看出, O 2p 态和 Au 5d 态存在耦合、杂化作用,这在所有覆盖度下都是存在的,这也和差分电子密度的分析结果一致。这一杂化、耦合使原本孤立的 O 原子态展宽,并杂化形成成键态和反键态。从图 5 中 0.25ML 时 O 的 2p 态可以看出,在 -1eV 和 -5eV 左右分别存在两个高度相当的峰,这两个峰就分别是反键态和成键态。在 0.50ML 时,从图中可以看出,反键态由原来的一个峰分裂为明显的三个峰,并向费米能附近移动,反键态下的面积也跟着增大,成键态下的面积随之减小, O 和 Au 的相互作用变得也越来越弱。当  $\theta = 1.0\text{ML}$  时,成键态已经不明显,而反键态变为明显的一个峰,处于费米能附近,这也表明此时 O—Au 相互作用已经相当弱。O 的 2p 态和过渡族金属 d 带相互作用时都有类似的成键态和反键态出现<sup>[1,39]</sup>,成键态和反键态分别位于 d 带中心两侧,其中反键态能量高于成键态能量,且位于费米能附近,不过具体位置要根据金属 d 带而定。Au, Ag 和 Cu 的 d 带完全被占据,位于费米能内侧,且远离费米能级;与孤立 O 原子态杂化、耦合后, O 的 2p 态中的反键态也位于费米能内侧或者费米能附近,被完全占据或者大部分

被占据,成键态和反键态中和,从而与金属成键较弱。Pd 和 Pt, Rh 和 Ir 的 d 带没被完全占据,其 d 带靠近费米能或者有一部分位于费米能外侧,与孤立 O 原子态杂化、耦合后, O 的 2p 态的反键态位于费米能附近或者费米能外侧,此时反键态被占据很少或者完全没有被占据,成键态可以和金属充分成键,从而和金属的相互作用也非常强。这也是 O 在 Au(111) 表面上的吸附能小于 O/Pt(111) 系统和 O/Ir(111) 系统,以及 O/Ag(111) 系统 O 吸附能小于 O/Pd(111) 系统和 O/Rh(111) 系统的原因。

## 4. 结 论

本文应用第一性原理密度泛函理论系统研究了不同覆盖度下 O 在 Au(111) 表面的吸附特性。计算发现, O 在 Au(111) 表面的稳定吸附位是 fcc 洞位,吸附能随着覆盖度的增加而减小; O 原子在 Au(111) 表面的吸附造成 Au 表面电子向 O 偏移,形成表面偶极子,使功函数的变化量和覆盖度成近线性关系; O—Au 的相互作用形成成键态和反键态,而成键态和反键态都被占据造成 O—Au 键很弱和吸附能较小。

本计算工作是在湖南大学高性能计算中心 IBM p690 服务器上完成的,特此致谢。

- [1] Hammer B, Nørskov J K 1995 *Nature* **376** 238
- [2] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Iijima S 1989 *J. Catal.* **115** 301
- [3] Haruta M, Tsuboda S, Kobayashi T, Kageyama H 1993 *J. Catal.* **144** 175
- [4] Schubert M M, Plzak V, Garche J, et al 2001 *J. Catal.* **197** 113
- [5] Schubert M M, Plzak V, Garche J, Behm R 2001 *J. Catal. Lett.* **76** 143
- [6] Jia J, Haraki K, Kondo J N, Domen K, Tamaru K 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 11153
- [7] Hayashi T, Tanaka K, Haruta M 1998 *J. Catal.* **178** 566
- [8] Stangland E E, Stavens K B, Andres R P, Delgass W N 2000 *J. Catal.* **191** 332
- [9] Lee D W, Ryu J H, Jeong D H et al 2003 *J. Ind. Eng. Chem.* **9** 102
- [10] Grisel R J H, Kooyman P J, Nieuwenhuys B E 2000 *J. Catal.* **191** 430
- [11] McClure S M, Kim T S, Stiehl J D et al 2004 *J. Phys. Chem.* **108** 17952
- [12] Liang J W, Hu H F, Wei J W et al 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2877 (in Chinese)[梁君武、胡慧芳、韦建卫等 2005 物理学报 **54** 2877]
- [13] Xie J J, Jiang P, Zhang K M 1995 *Acta Phys. Sin. - Overseas.* **4** 691
- [14] Haruta M 2002 *Cattech.* **6** 102
- [15] Schubert M M, Kahlich M J, Gasteiger H A, Behm R J 1999 *J. Power Sources* **84** 175
- [16] Cameron D, Hollidsy R, Thompson D 2003 *J. Power Sources* **118** 298
- [17] Choudhary T V, Goodman D W 2000 *Catal. Today* **77** 65
- [18] Saliba N, Parker D H, Koel B E 1998 *Surf. Sci.* **410** 270
- [19] Valden M, Lai X, Goodman D W 1998 *Science* **281** 1647
- [20] Mavrikakis M, Stoltze P, Nørskov J K 2000 *Catal. Lett.* **64** 101
- [21] Xu Y, Mavrikakis M 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 9298
- [22] Liu Z P, Hu P, Alavi A 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 14700
- [23] German E, Efremenko I 2004 *J. Mol. Struct. - Theochem* **711** 159
- [24] Tielens F, Andres J, Van Brussel M et al 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 7624

- [ 25 ] Gonze X , Beuken J M , Caracas R *et al* 2002 *Comput . Mater . Sci .* **25** 478 <http://www.abinit.org>
- [ 26 ] Goedecker S 1997 *SIAM J . Sci . Comput .* **18** 1605
- [ 27 ] Fuchs M , Scheffler M 1999 *Comput . Phys . Commun .* **119** 67
- [ 28 ] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys . Rev . Lett .* **77** 3865
- [ 29 ] Xu Y L , Yan X L , Cao Q X *et al* 1994 *Introduction to material physics* ( ChengDu : University of Electronic Science and Technology of China ) p20-62 ( in Chinese ) [ 徐毓龙、闫西林、曹全喜等 1994 材料物理导论 ( 成都 电子科技大学 ) p20-62 ]
- [ 30 ] Lynch M , Hu P 2001 *Surf . Sci .* **458** 1
- [ 31 ] Hammer B , Hansen L B , Nørskov J K 1999 *Phys . Rev . B* **59** 7413
- [ 32 ] Gajdoš M , Eichler A , Hafner J 2004 *J . Phys . : Condens . Matter* **16** 1141
- [ 33 ] Schlegel H B 1982 *J . Comp . Chem .* **3** 214
- [ 34 ] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys . Rev . B* **13** 5188
- [ 35 ] Li W X , Stampfl C , Scheffler M 2002 *Phys . Rev . B* **65** 075407
- [ 36 ] Xu Y , Mavrikakis M 2001 *Surf . Sci .* **494** 131
- [ 37 ] Xu Y , Mavrikakis M 2002 *J . Chem . Phys .* **116** 10846
- [ 38 ] Krekelberg W P , Greeley J , Mavrikakis M 2004 *J . Phys . Chem . B* **108** 987
- [ 39 ] Hammer B , Nørskov J K 2000 *Advan . Catal .* **45** 71
- [ 40 ] Todorova M , Reuter K , Scheffler M 2004 *J . Phys . Chem . B* **108** 14477
- [ 41 ] Ganduglia-Pirovano M V , Scheffler M 1999 *Phys . Rev . B* **59** 15533
- [ 42 ] Stampfl C , Scheffler M 1996 *Phys . Rev . B* **54** 2868
- [ 43 ] Skriver H L , Rosengaard N M 1992 *Phys . Rev . B* **46** 7157

## Density function theory calculation of oxygen adsorption on Au ( 111 ) surface <sup>\*</sup>

Zeng Zhen-Hua<sup>1)†</sup> Deng Hui-Qiu<sup>1)†</sup> Li Wei-Xue<sup>2)</sup> Hu Wang-Yu<sup>1)</sup>

1) ( Department of Applied physics , Hunan University , Changsha 410082 , China )

2) ( Dalian Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , Dalian 116023 , China )

( Received 22 July 2005 ; revised manuscript received 14 November 2005 )

### Abstract

The oxygen adsorption on Au ( 111 ) surface has been studied systematically using density function theory ( DFT ). The adsorption energies , adsorption structures , work functions , density of electrons and projected density of states have been calculated in wide ranges of coverage . It is found that the fcc-hollow site is the energetically favorable site for all the coverage range considered . The repulsive interaction has been identified , and the adsorption energy decreases with the coverage  $\theta$  , while work function increases linearly with the coverage . It has been found that the O-Au interaction is very weak due to the fully occupied anti-bonding states from O 2p and Au 5d hybridization .

**Keywords :** surface adsorption , Au ( 111 ) surface , density functional theory , electronic properties

**PACC :** 8265 , 7115A

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 20403004 ) , Natural Science Foundation of Hunan Province , China ( Grant No. 03JJY3011 ) and The " 100 Talents Project " of Chinese Academy of Sciences , China ( Grant No. 2005251 ) .

<sup>†</sup> Corresponding author . E-mail [hqhdeng@hnu.cn](mailto:hqhdeng@hnu.cn)