

# 氧原子在 Pt (111) 表面和次表层的吸附与扩散\*

吕兵<sup>1)2)</sup> 令狐荣锋<sup>3)</sup> 宋晓书<sup>1)</sup> 王晓璐<sup>1)2)</sup> 杨向东<sup>2)†</sup> 贺端威<sup>2)</sup>

1) (贵州师范大学物理与电子科学学院, 贵阳 550001 )

2) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065 )

3) (贵州师范学院物理与电子科学学院, 贵阳 550018 )

(2011 年 5 月 13 日收到; 2011 年 8 月 18 日收到修改稿)

氧原子在 Pt 表面的吸附和扩散是理解氧化和腐蚀等问题的基础. 基于密度泛函理论和周期平板模型研究了氧原子在 Pt(111) 表面及次表层的吸附, 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. 采用 CI-NEB 方法讨论了氧原子在 Pt (111) 表面和次表层的扩散过程. 研究表明氧原子在 Pt (111) 表面的扩散比较容易, 而氧原子向次表层的扩散相对较难, 这主要是因为次表层的扩散需要经过一个 Pt 原子层, 必须克服一定的能垒, 从而说明过渡金属 Pt 具有很强的抗氧化性.

**关键词:** 扩散, 吸附, 密度泛函理论

**PACS:** 68.43.Fg, 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首饰和催化工业中. 此外, 低温燃料电池的阴极和阳极的催化剂主要由 Pt 构成. 进一步深入讨论氧原子在过渡金属 Pt 表面的吸附和扩散问题是非常重要的, 因为这也是理解氧化、腐蚀和催化等问题的基础.

在实验方面, 目前, Stamenkovic 从实验上发现 Pt 皮肤的 Pt<sub>3</sub>Ni (111) 表面具有很强的催化活性<sup>[1,2]</sup>. Mun 利用光电发射谱研究了 Pt<sub>3</sub>M ( $M = \text{Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni}$ ) 合金的电子结构<sup>[3]</sup>. Markovic 发现 Pt<sub>3</sub>M ( $M = \text{Cr, Mn, Co}$ ) 具有较强的催化活性<sup>[4]</sup>. 在理论方面, Zhang 采用平面波方法得出单

层的 Pt 比 Pt 的二元合金具有更强的催化活性<sup>[5]</sup>. Ford 利用 DACAPO 程序研究了氧原子在 Pt(111) 表面的吸附结构, 得出 fcc 位是最稳定的吸附位<sup>[6]</sup>. 最近, Yang 从理论上研究了氧原子在 Pt (111) 表面的扩散过程<sup>[7]</sup>. 但是, 对于氧原子在 Pt 表面的理论研究主要体现在稳定吸附位置以及表面的扩散, 氧原子在次表层的渗透扩散涉及较少, 而且渗透扩散过程是理解氧化、腐蚀等问题的关键. 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)<sup>[8-12]</sup> 方法深入研究了氧原子在 Pt(111) 表面尤其是次表层的扩散机理.

## 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) 来处理, 把 Pt 5d<sup>9</sup>6s<sup>1</sup>, O 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup> 当作价电子而其他轨道电子视

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10974139, 10964002), 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) 和贵州师范大学博士科研基金资助的课题.

† E-mail: xdyang@scu.edu.cn

为芯电子, 对于电子 - 电子间交换 - 关联势则采用广义梯度近似 (GGA) 下的 PW91 泛函进行描述 [13,14], 取 450 eV 作为平面波动能截断点.

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, 原子吸附于表面的一侧, 保持 Pt (111) 表面的最底两层原子固定, 然后对吸附的原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 (7×7×1) 的 Monkhorst-Pack [15] 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 吸附结构

本文计算得到的体相 Pt 的晶格常数为 3.986 Å, 实验值为 3.92 Å [16], 从而说明本文所采用的计算参数是合理的. 弛豫后 Pt (111) 表面的原子层间距变化如下: 相对于理想表面的层间距, 第二层和第一层之间的层间距向外扩张了 0.5%; 第三层和第二层之间的层间距向内收缩了 0.4%; 第四层和第三层之间的层间距则变化更小, 完全可以忽略不计.

为了更好说明氧原子在 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  $Z_{\text{OPt}}$  是氧原子与表面最近 Pt 原子的垂直距离,  $\Delta Z_{\text{Pt}}$  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,  $d_{\text{Pt-Pt}}$  则表示同一层两个相邻 Pt 原子之间的平均距离,  $d_{\text{O-Pt}}$  表示在次表层吸附时氧原子与最近邻的 Pt 原子之间的键长.

差分电荷密度的计算方法如下:

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

其中吸附体系总的电荷密度用  $\rho_{\text{ad}}(r)$  表示,  $\rho_{\text{surface}}(r)$  表示表面的电荷密度,  $\rho_{\text{atom}}(r)$  则表示

自由氧原子位于单胞中相应吸附位时的电荷密度.

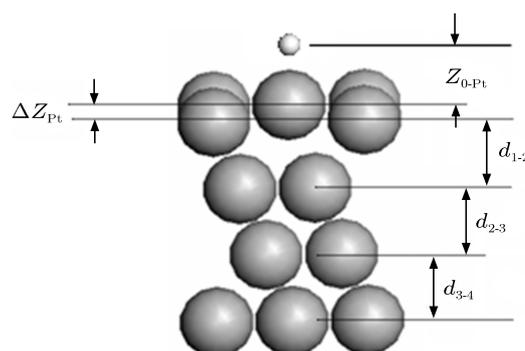


图 1 氧原子在 Pt (111) 表面吸附的结构参数 (白色较小的球代表氧原子)

本文分别对氧原子在表面 top, bridge, fcc 和 hcp 位的吸附进行了计算, 对于 Pt (111) 次表层的吸附, 也考虑了氧原子在八面体位和四面体位的吸附情况, 如图 2 所示, O (I) 和 T (I) 表示 1, 2 层原子之间的八面体位和四面体位, O (II) 和 T (II) 则表示 2, 3 层原子之间的八面体位和四面体位

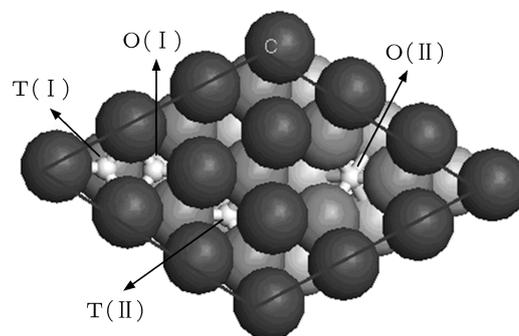


图 2 氧在 Pt (111) 次表层的吸附位 (白色较小的球代表氧原子)

氧原子在 Pt (111) 表面以及次表层吸附的结构参数列于表 1 和表 2 中, 通过吸附能的比较明显看出 fcc 位是最稳定的吸附位, 而 hcp 是次稳定的吸附位, 次表层的 T 和 O 位的吸附较弱, 可得出结论: 氧原子的吸附主要发生在表面上, 也就是说氧原子与表面 Pt 原子的作用较强, 而与次表层的 Pt 原子作用较弱, 表中没有给出 bridge 位的吸附结构, 主要是因为 bridge 位的能量较高, 很不稳定, 结构弛豫以后氧原子会最终滑向最稳定的 fcc 位, 这一结论与 Ford 和 Mavrika-kis [6] 给出的理论计算结果一致. fcc 位之所以为最稳定的吸附位还与面心立方晶体 Pt 的 (111) 表面的结构有关, 在该表面上原子是按照 ABC 方式进行排列, 当氧原子吸附于 fcc 位时, 恰好可以延续这种排列方式, 这与文献 [17—19] 结论一致. 由于氧原子和表面 Pt 原子成键, 在 top,

hcp 和 fcc 位置处的  $\text{Pt}^{\text{surf}}\text{-O}$  伸缩振动频率满足  $\nu_1(\text{fcc}) < \nu_1(\text{hcp}) < \nu_1(\text{top})$ , 这说明 fcc 位的氧原子与 Pt (111) 表面有较强的成键作用, 从而也证明最稳定吸附位置为 fcc 位.

从表 1 和表 2 中还可以看出, 氧吸附于 fcc, hcp 和 top 位时, 氧原子到表面最近邻 Pt 原子的垂直距离也有所不同, 其中在 fcc 位吸附时, 氧原子到表面最近邻 Pt 原子的垂直距离最小, 说明氧原子与表面最近邻 Pt 原子的相互作用也更强, 同样氧原子在次表层的吸附也可以看到, 吸附于 T (I) 和 T (II) 位的氧原子与最近邻的 Pt 原子之间的键长也较小. 同时由于相互作用, 氧吸附于 fcc, hcp 和 top 位时, 也引起了层间距的变化, 第一二层间距变化  $\Delta d_{1-2}$  有收缩的趋势, 依次往下却显得不是很明显, 这同氧原子只与表面最近邻 Pt 原子有较强的作用有关.

对于表面凸凹变化  $\Delta Z_{\text{Pt}}$ , 无论是最稳定的 fcc 吸附位, 还是 hcp 和 top 位, 表面凸凹变化都不是很明显. 氧原子与表面 Pt 原子的相互作用也引起了层内 Pt 原子的横向位移, fcc 位的表面 Pt 原子间距为 2.928 Å, 相对于清洁表面原子间距 2.819 Å, 发生了 0.109 Å 的横向位移, 而同样是三配位的 hcp 位, 横向位移只有 0.084 Å, 由于表面 Pt 原子的横向位移, 最终使得氧原子更接近表面达到与表面形成很强的键, 实现更稳吸附于 Pt 表面. 在次表层的 O (I), T (I), O (II) 和 T (II) 位吸附却有着明显不同, 第一二层、二三层的间距变化  $\Delta d_{1-2}$  和  $\Delta d_{2-3}$  较为明显,  $\Delta d_{1-2}$  有着膨胀的趋势, 这与氧原子在次表层吸附不稳定有关, 并且最近邻表面 Pt 原子的横向位移较大, T (I) 位吸附产生的横向位移为 0.31 Å, 但这也增加了氧原子向次表层进行渗透扩散的可能性.

表 1 氧原子在 Pt (111) 表面的吸附参数

吸附位	$E_{\text{ad}}/\text{eV}$	$Z_{\text{O-Pt}}/\text{Å}$	$d_{\text{Pt-Pt}}/\text{Å}$	$\Delta Z_{\text{Pt}}/\text{Å}$	$\Delta d_{1-2}/\text{Å}$	$\Delta d_{2-3}/\text{Å}$	$\nu/\text{cm}^{-1}$
fcc	3.825 3.87 <sup>[6]</sup>	1.148	2.928	0.07	-0.053	-0.003	439.295
hcp	3.371 3.43 <sup>[6]</sup>	1.18	2.903	0.04	-0.031	0.0006	470.645
top	2.255 2.46 <sup>[6]</sup>	1.83	0.036	-0.016	-0.0017	691.417	

表 2 氧原子在 Pt (111) 次表层的吸附参数

吸附位	$E_{\text{ad}}/\text{eV}$	$d_{\text{Pt-Pt}}/\text{Å}$	$d_{\text{O-Pt}}/\text{Å}$	$\Delta d_{1-2}/\text{Å}$	$\Delta d_{2-3}/\text{Å}$	$\Delta d_{3-4}/\text{Å}$
T(I)	2.885	3.125	1.967	0.227	-0.08	-0.002
O(I)	1.769	3.127	1.982	0.16	0.001	-0.006
T(II)	2.011	3.051	1.975	0.137	0.45	-0.16
O(II)	0.817	2.988	2.033	0.212	0.252	-0.04

### 3.2 氧原子在 Pt (111) 表面吸附的 STM 图像

根据 Tersoff-Hamann 等人<sup>[20]</sup> 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 -0.5 eV 的偏压和针尖相对于氧原子覆盖层的距离为 0.2 nm 时的 STM 图像, 图 3 给出相应的计算结果的部分图像. 根据 T-H 理论, 由于样品占据态的电子性质可以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 3 可以明显看到 fcc, hcp 和 top 位的 STM 图像具有不同的衬度, 其中 STM 图像中亮点为氧原子的位置, 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, 在 fcc 和 hcp 位的氧原子与衬底 Pt 原子的 STM 图像的亮度差异不大, 说明  $-0.5$  eV 附近氧原子与衬底 Pt 原子存在较强的相互作用, 而 top 位的氧原子与衬底 Pt 原子的 STM 图像的亮度差异非常明显, 从而说明  $-0.5$  eV 附近主要由氧原子的 2p 电子占据, 与

衬底 Pt 原子的相互作用较弱. 同时从图 3 中还可以看出氧原子在 Pt (111) 表面 fcc, hcp 和 top 位吸附后表面原子没有发生重构, 水平方向存在较为明显的径向位移, 且 fcc 位水平方向的径向位移最大, 这与氧原子在 Pt (111) 表面的 fcc, hcp 和 top 位的吸附结构参数的结论一致.

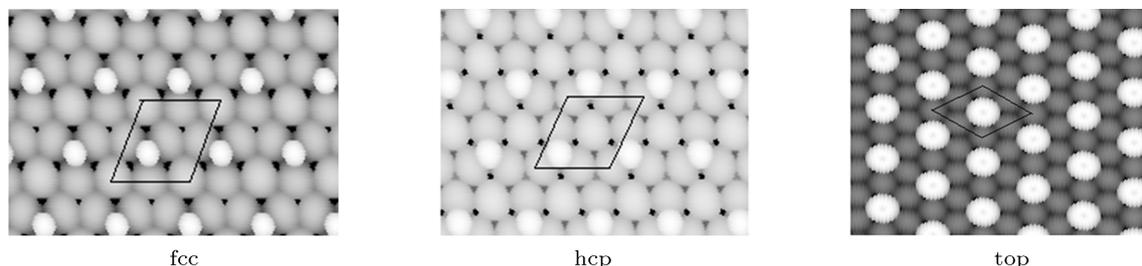


图 3 氧原子在 fcc, hcp 和 top 为  $V = -0.5$  eV 的 STM 形貌图 (白色较小的球代表氧原子)

### 3.3 氧原子在 Pt (111) 表面及次表层的扩散

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<sup>[21,22]</sup> 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 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  $0.01$  eV/Å, 在电子弛豫过程中, 总能量自洽收敛判据为小于  $10^{-6}$  eV.

首先, 考虑氧原子在 Pt(111) 表面上的扩散, 由于氧原子在表面的最稳定吸附位置为 fcc, 其次为 hcp. 因此表面的扩散主要讨论氧原子从最稳定的 fcc 位向次稳定的 hcp 位扩散的情况, 计算得到的最小能量路径如图 4 所示, 可以看出氧原子在 Pt (111) 表面上扩散时, 由 fcc 位扩散到 hcp 位需要克服的能垒为  $0.705$  eV, 与文献 [7] 计算得到的扩散能垒为  $0.71$  eV 完全一致. 从最小能量路径上的每个 image 的结构变化可知, 氧原子在 Pt 表面扩散过程中, 过渡态结构正好处在 bridge 位, 即在 bridge 位时体系的能量较高, 所以氧吸附于 bridge 位不稳

定, 这与前面吸附结构的分析一致.

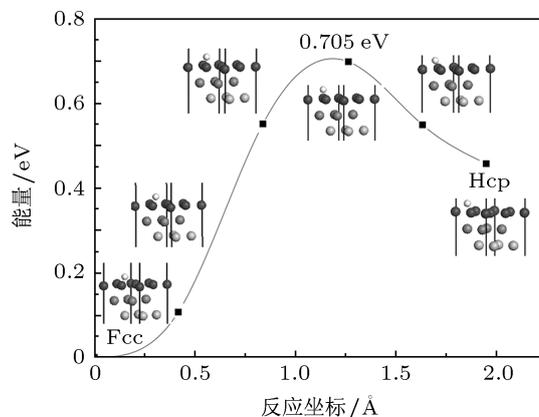


图 4 氧原子在 Pt (111) 表面从 fcc 扩散到 hcp 的最小能量路径 (白色较小的球代表氧原子)

图 5 给出了氧原子从 fcc 位向 T (I) 位渗透扩散的最小能量路径. 与氧原子从 fcc 扩散到 hcp 能垒比较, 可以明显看出氧原子从 fcc 位扩散到第一层与第二层之间的四面体位置 T (I) 存在两个鞍点结构, 所需克服的势垒能量分别为  $1.78$  eV 和  $2.66$  eV, 能垒较高, 从而说明氧原子向次表层的扩散相对较难. 从图中看出 fcc→T (I) 的最小能量路径依次经历了 fcc, bridge, hcp 和 T(I) 位, 扩散能垒高的原因主要在于最小能量路径经过了 bridge 位, 由前面的吸附结构讨论知道氧原子在 bridge 位能量最高, 极不稳定, 最终导致了扩散过程有较高的能量, 而且第一个鞍点结构在表面上方  $1.33$  Å 位置处, 第二个鞍点结构却在表面下方  $0.345$  Å 位置处, 为了较全面的理解氧原子向 Pt 次表层扩散的难

易程度, 由于氧原子在 hcp 位的吸附能与 fcc 位差异不大, 且 T (I) 位于 hcp 的正下方, 因此 hcp→T (I) 是一个垂直渗透扩散过程, 同样, T (II) 也位于 fcc 的正下方, fcc→T (II) 也是一个垂直渗透扩散过程, 所以本文也深入讨论了 hcp→T (I) 以及 fcc→T (II) 渗透扩散的最小能量路径.

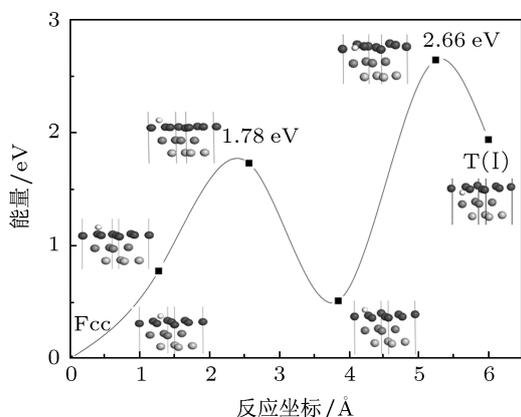


图5 氧原子在 Pt (111) 表面从 fcc 扩散到 T (I) 的最小能量路径 (白色较小的球代表氧原子)

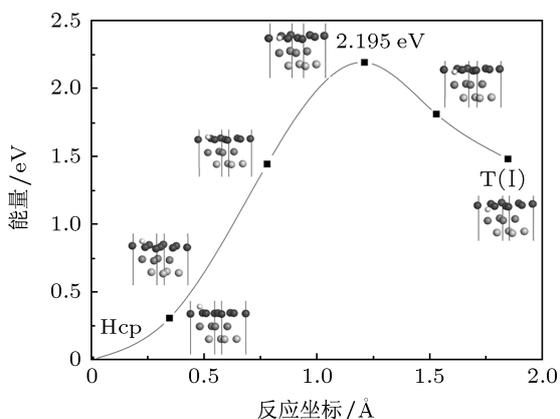


图6 氧原子在 Pt (111) 表面从 hcp 扩散到 T (I) 的最小能量路径 (白色较小的球代表氧原子)

图 6 给出了氧原子从表面上 Hcp 位垂直扩散到 T (I) 位的最小能量路径计算结果, 所需克服的势垒能量为 2.195 eV. 与氧原子从 fcc 位到 hcp 位的表面扩散以及从 fcc 位到次表层 T (I) 位渗透扩散的能垒比较, 其能垒比表面扩散高, 却比 fcc 位渗透扩散到 T (I) 位的低, 虽然是垂直扩散也说明氧原子向次表层的扩散比较困难, 这主要是因为氧原子从表面的 fcc 和 hcp 位向次表层扩散时需要经过一个 Pt 原子层, 就必须克服一定的能垒的缘故. 图 6 显示了最小能量路径上的每个 image 的结构变化, 仅仅不同的是 hcp→T (I) 渗透扩散过程中的鞍点在表面

下方 0.086 Å 位置处.

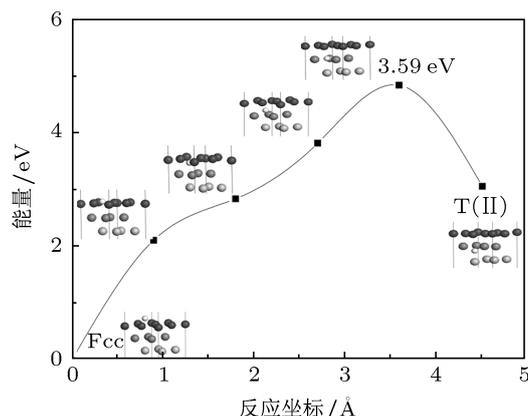


图7 氧原子在 Pt (111) 表面从 fcc 扩散到 T (II) 的最小能量路径 (白色较小的球代表氧原子)

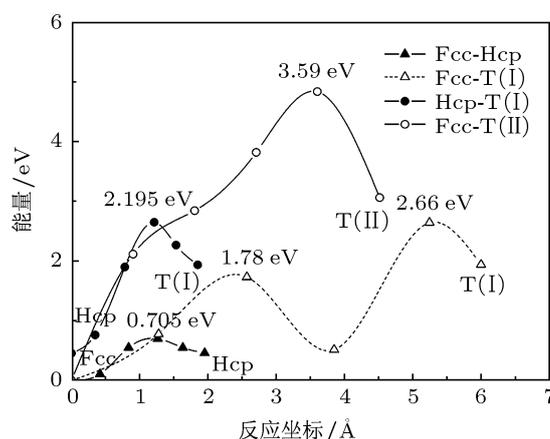


图8 氧原子在 Pt (111) 表面以及次表层扩散的最小能量路径

图 7 给出了氧原子从表面上 fcc 位垂直扩散到 T (II) 位的最小能量路径, 所需克服的势垒能量为 3.59 eV. 虽然 hcp→T (I) 以及 fcc→T (II) 都为垂直扩散, 但是氧原子从 fcc 位向 T (II) 位垂直扩散的能垒最高, 这主要是因为 fcc→T (II) 扩散过程经过了两个 Pt 原子层, 所以能垒最高. 图 7 显示了最小能量路径上每个 image 的结构变化, 可以发现 fcc→T (II) 的垂直扩散过程经历了能量较高的 O (I) 位, 这也是造成扩散能垒最高的原因之一, 鞍点位于第二层 Pt 原子层上方 0.125 Å 位置处.

图 8 表达了氧原子的表面扩散以及从表面渗透扩散到次表层的 T (I) 位或 T (II) 位的最小能量路径, 通过比较扩散能垒得出从表面到次表层的渗透扩散过程的能垒较高, 从而说明氧原子向 Pt 次表层的扩散比较困难, 这也是 Pt 具有较强的抗氧化性而被广泛应用于首饰和催化工业的根本原因.

### 3.4 电子特性

可以从差分电荷密度和投影态密度来更深入地讨论氧原子在扩散过程中的成键情况, 本文只对能垒较低的最小能量路径 fcc→hcp 和 hcp→T (I) 进行讨论, 为了便于差分电荷密度以及电子特性的分析, 对表面及次表层的原子标注序号如图 9 所示.

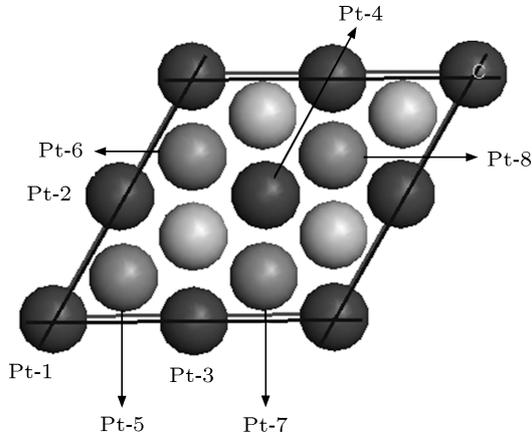


图 9 Pt (111) 表面 Pt 原子序号

氧原子位于初态 (fcc)、末态 (hcp) 和鞍点位置的差分电荷密度分别表达于图 10 的 (a)—(c). 从图 10(a) 和 (c) 可以明显看出, 当氧原子分别位于

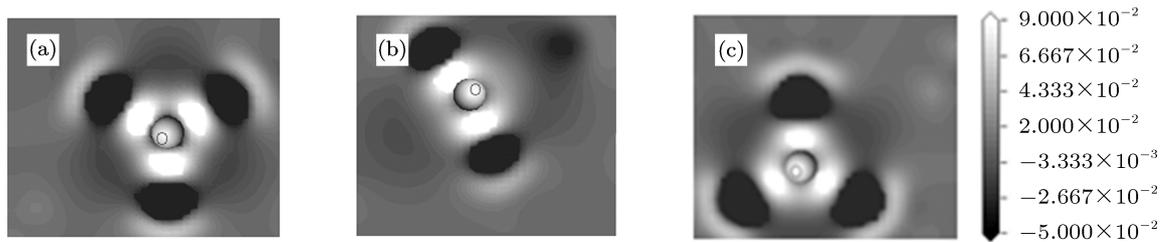


图 10 氧原子在 fcc 位、鞍点位置和 hcp 位的差分电荷密度图 (白色较小的球代表氧原子) (a) fcc; (b) 鞍点; (c) hcp

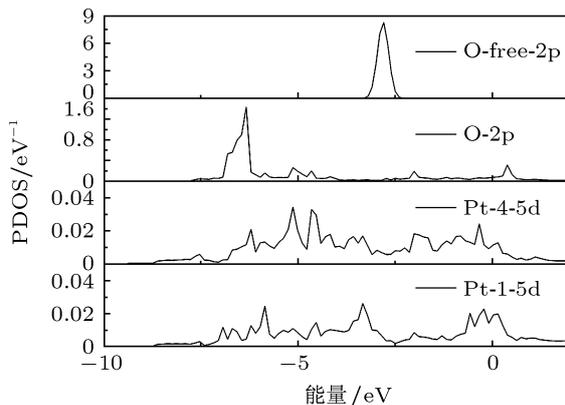


图 11 氧原子位于 fcc 位的投影态密度

稳定吸附的 fcc 位和 hcp 位时, 氧原子可以分别与 Pt-2, Pt-3, Pt-4 和 Pt-1, Pt-2, Pt-3 形成很强的离子键, 最终导致吸附体系有比较低的能量. 然而, 当氧原子位于鞍点位置的 bridge 位时, 氧原子只与 Pt-2 和 Pt-3 形成很强的离子键, 而与 Pt-1 和 Pt-4 存在较弱的电子转移, 所以氧原子在 bridge 位时吸附体系有较高的能量.

图 11 和图 12 给出了氧原子分别位于 fcc 和鞍点位置的投影态密度. 当氧位于最稳定的 fcc 位时, 氧原子的 2p 电子主要与最近邻的 Pt-2, Pt-3 和 Pt-4 原子的 5d 电子发生较强的相互作用, 如图 11 所示, 由于 Pt-2, Pt-3 和 Pt-4 等价, 图中只给出了 Pt-4 的 5d 电子投影态密度, 可以明显看出此时氧原子与次近邻的 Pt-1 原子相互作用较弱. 当氧原子扩散到 fcc→hcp 的鞍点位置 bridge 位时, 氧原子只与最近邻的 Pt-2 和 Pt-3 原子存在较强的相互作用, 而与次近邻的 Pt-1 和 Pt-4 原子相互作用较弱, 同样由于 Pt-2 和 Pt-3 原子等价, 图 12 也只给出了 Pt-3 的 5d 电子投影态密度, 正是由于 fcc 位和鞍点位置 bridge 位的邻近原子数的差异最终使得氧原子位于 bridge 位置的能量比较高, 这与差分电荷密度的分析结果一致.

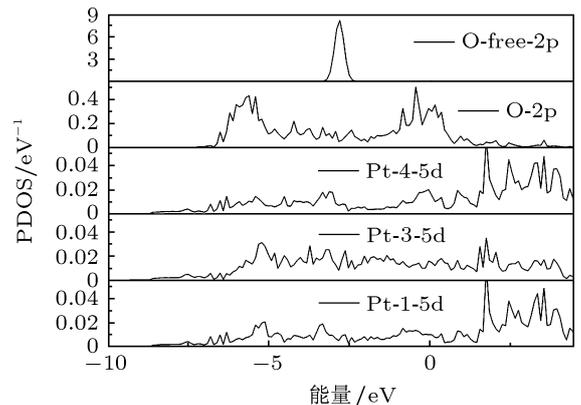


图 12 氧原子位于 fcc→hcp 的鞍点的投影态密度

图 13 给出了氧原子分别位于 hcp, T (I) 和鞍点的差分电荷密度. 从图中可以明显看出, 当氧原子分别位于 hcp 位和 T (I) 位时, 氧原子得到电子, 而与其最近邻以及二三层的 Pt 原子则失去电子, 主要还是体现在氧原子分别与 Pt-1, Pt-2, Pt-3, Pt-4

和 Pt-1, Pt-2, Pt-3, Pt-5 形成很强的离子键, 最终导致 hcp 位和 T (I) 位吸附的能量较低. 然而, 当氧原子位于鞍点位置时, 氧原子只与 Pt-1, Pt-2 和 Pt-3 形成很强的键, 与二三层的 Pt 原子几乎不存在电子转移, 所以在鞍点位吸附时体系有较高的能量.

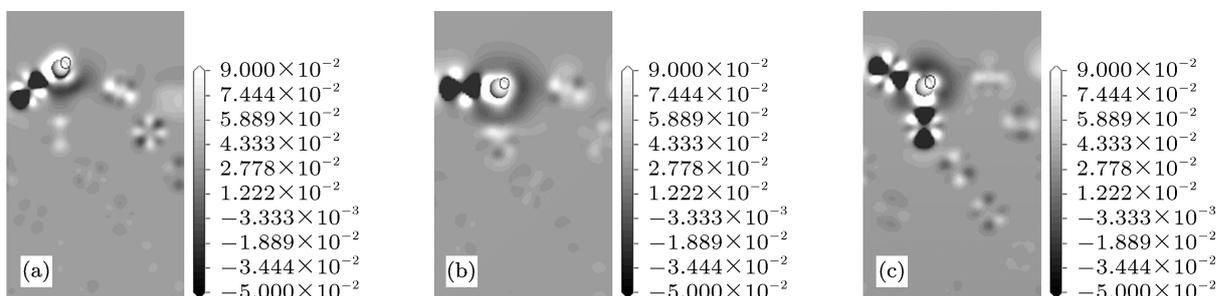


图 13 氧原子在 hcp 位、鞍点和 T (I) 位的差分电荷密度图 (白色较小的球代表氧原子) (a) hcp; (b) 鞍点; (c) T (I)

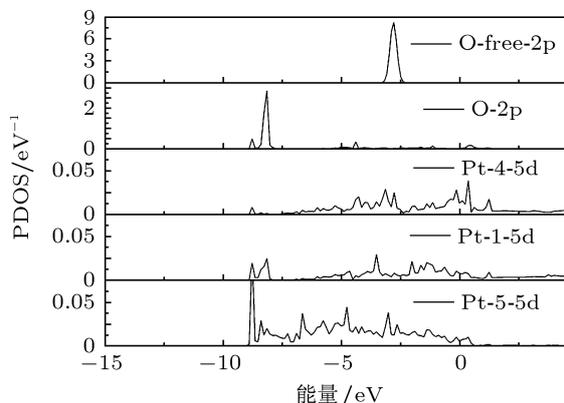


图 14 氧原子吸附于 T (I) 位的投影态密度

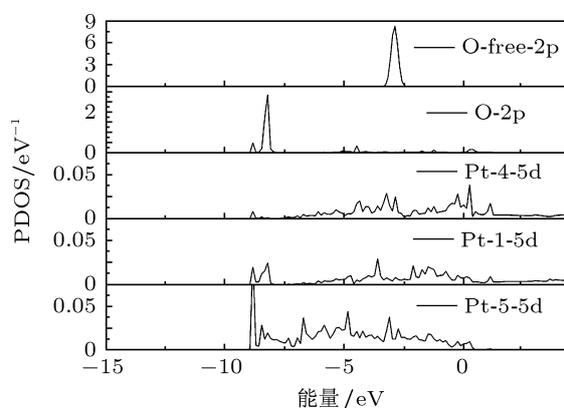


图 15 氧原子位于 hcp→T (I) 的鞍点的投影态密度

图 14 和图 15 给出了氧原子分别位于 T (I) 和鞍点位置的投影态密度. 从图中可以看出氧原子位于 T (I) 和鞍点位置时, 氧原子的 2p 态均存在分裂特征, 分裂为 -10 eV 至 -8 eV 以及 -8 eV 至 -7.5 eV

的低能区, 和 -6 eV 至 0 eV 以及 -4.8 eV 至 0 eV 的高能区, 氧原子 2p 态分裂的原因主要是由于氧原子的 Pt 原子配位数为 4, 形成了四面体结构的缘故. 明显可见 T (I) 吸附时无论是高能区还是低能区, 此时的氧原子的 2p 态与最近邻的 Pt-1, Pt-4 和 Pt-5 原子的 5d 电子均发生较强的相互作用, 但是在低能区处的峰重叠较为明显, 从而说明在低能区处的相互作用较强, 如图 14 所示, 同样由于 Pt-1, Pt-2 和 Pt-3 等价, 图中只给出了 Pt-1 的 5d 电子投影态密度, 而氧原子与次近邻的 Pt-4 原子相互作用显得较弱. 当氧原子扩散到 hcp→T (I) 的鞍点位置时, 氧原子只与最近邻的 Pt-1, Pt-4 和 Pt-5 原子的 5d 电子在低能区存在相互作用, 但峰重叠明显较小, 而且在低能区氧原子与最近邻的 Pt-1, Pt-4 和 Pt-5 原子的 5d 电子就不存在相互作用, 由于 Pt-1, Pt-2 和 Pt-3 原子等价, 图 15 也只给出了 Pt-1 的 5d 电子投影态密度, 虽然 T (I) 和鞍点位置处氧原子的邻近原子数相同, 但是由于在鞍点位置处氧原子只与最近邻的 Pt-1, Pt-4 和 Pt-5 原子的 5d 电子在低能区有较弱的相互作用, 最终使得氧原子位于鞍点位置的能量比较高.

## 4 结论

基于密度泛函理论和周期平板模型研究了氧原子在 Pt (111) 表面及次表层的吸附结构, 采用 CI-NEB 方法深入讨论了氧原子在 Pt (111) 表面尤其是次表层的扩散机理, 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氧原子在 Pt (111) 表面 fcc, hcp 和 top 位吸附后表面原子没有发生重构, 水平方向存在较为明显的径向位移.

3. 氧原子向 Pt (111) 次表层渗透扩散的能垒较

高, 表明氧原子很难扩散到次表层, 从而说明过渡金属 Pt 具有很强的抗氧化性.

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] Stamenkovic V R, Fowler B, Mun B S, Wang G, Ross P N, Lucas C A, Markovic N M 2007 *Science* **315** 493
- [2] Stamenkovic V R, Mun B S, Arenz M, Mayrhofer K J J, Lucas C A, Wang G, Ross P N, Markovic N M 2007 *Nat. Mater.* **6** 241
- [3] Mun B S, Watanabe M, Rossi M, Stamenkovic V, Markovic N M, Ross P N 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 204717
- [4] Markovic N M, Schmidt T J, Stamenkovic V, Ross P N 2001 *Fuel Cells* **1** 105
- [5] Zhang J, Vukmirovic M B, Xu Y, Mavrikakis M, Adzic R R 2005 *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** 2132
- [6] Ford D C, Xu Y, Mavrikakis M 2005 *Surf. Sci.* **587** 159
- [7] Yang Z X, Yu X, Ma D W 2009 *Acta Phys. Chim. Sin.* **25** 2329 (in Chinese) [杨宗猷, 于小虎, 马东伟 2009 物理化学学报 **25** 2329]
- [8] Yao R, Wang F H, Zhou Y S 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S176 (in Chinese) [姚蕊, 王福献, 周云松 2009 物理学报 **58** S176]
- [9] David T, Françoise N 2010 *Phys. Rev. B* **81** 174108
- [10] 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]
- [11] Huang G Y, Wang C Y, Wang J T 2010 *Chin. Phys. B* **19** 13101
- [12] Heinola K, Ahlgren T, Nordlund K, Keinonen J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094102
- [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] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [16] Gonze X, Beuken J M, Caracas R 2002 *Computational Materials Science* **25** 478
- [17] Lynch M, Hu P 2000 *Surf. Sci.* **458** 1
- [18] Li W X, Stampfl C, Scheffler M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 0745407
- [19] Krekelberg W P, Greeley J, Mavrikakis M 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 987
- [20] Tersoff J, Hamann D R 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1998
- [21] Sheppard D, Xiao P, Chemelewski W, Johnson D D, Henkelman G 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 074103
- [22] Sheppard D, Henkelman G 2011 *J. Comp. Chem.* **32** 1769

# Adsorption and diffusion of oxygen on Pt (111) surface and subsurface\*

Lv Bing<sup>1)2)</sup> Linghu Rong-Feng<sup>3)</sup> Song Xiao-Shu<sup>1)</sup> Wang Xiao-Lu<sup>1)2)</sup>  
Yang Xiang-Dong<sup>2)†</sup> He Duan-Wei<sup>2)</sup>

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

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

3) (*School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal College, Guiyang 550001, China*)

(Received 13 May 2011; revised manuscript received 18 August 2011)

## Abstract

The adsorption and the diffusion of oxygen on the Pt (111) surface and subsurface are basic issues to understand oxidation and corrosion, which are investigated based on the density functional theory and the periodic slab model. The adsorption structure is analyzed through scanning tunneling microscopy (STM) image. The diffusion processes of oxygen atoms on Pt (111) surface and subsurface are discussed in detail using the CI-NEB method. The results show that the diffusion of oxygen atoms over Pt (111) surface is easier than the diffusion into the subsurface, which is mainly because the diffusion of the subsurface needs to go through a layer of Pt atoms and must overcome a certain energy barrier. Transition metal Pt is indicated to have a strong antioxidant activity.

**Keywords:** diffusion, adsorption, density functional theory

**PACS:** 68.43.Fg, 68.43.Jk, 31.15.E-

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974139 and 10964002), the Science-Technology Foundation of Guizhou province of China (Grant Nos. LKS[2009]06, [2010]2146, [2010] 2137), and the Scientific Research Foundation for Doctors of Guizhou Normal University.

† E-mail: xdyang@scu.edu.cn