

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 氧原子在 Al(100)、(110)、(111)面上的吸附与振动

刁兆玉 巫洪章 王泽新\* 张学娜 张燕

(山东师范大学化学系, 济南 250014)

**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)系统研究了O-Al低指数面表面吸附体系, 获得了吸附几何、结合能、振动频率等吸附态的临界点特性. 通过把这些临界点特性作为研究吸附体系的探针, 系统分析了吸附体系的性质. 理论计算结果表明, 在Al(111)面上, 氧原子在表面三重位处存在吸附态, 其垂直表面的振动频率为621(619)  $\text{cm}^{-1}$ , 平行表面的振动频率为880 (887)  $\text{cm}^{-1}$ . 在子表面八面体处也存在吸附态, 其垂直振动频率为464  $\text{cm}^{-1}$ , 平行振动频率为437  $\text{cm}^{-1}$ ; 在Al(100)面上, 氧原子在表面四重洞位、子表面四面体处存在吸附态; 在Al(110)面上, 氧原子优先吸附在表面膺势三重位而非长桥位, 同时子表面八面体处也存在吸附态.

**关键词:** O-Al 体系; 5-MP; 低指数面; 表面吸附; 振动

**中图分类号:** O643

## Adsorption and Vibration of Oxygen Atom on Al(100), (110), (111) Planes

DIAO Zhao-Yu WU Hong-Zhang WANG Ze-Xin\* ZHANG Xue-Na ZHANG Yan

(Department of Chemistry, Shandong Normal University, Jinan 250014, P. R. China)

**Abstract:** Adsorption of O atom on Al low index surfaces was investigated with the 5-parameter Morse potential (5-MP). All critical characteristics of this system, such as adsorption site, adsorption geometry, binding energy, and eigenvalue for vibration, were obtained. All critical characteristics were regarded as probe to analysis the adsorption system systematically, the comprehensive adsorption characters were found out. The calculated results showed that O atoms were located at the three-fold hollow site and the octahedral site of the Al(111) with the perpendicular vibrational mode 621(619)  $\text{cm}^{-1}$  and 464  $\text{cm}^{-1}$ , the parallel vibrational mode 880 (887)  $\text{cm}^{-1}$  and 437  $\text{cm}^{-1}$ . For Al(100) system, O atoms were located at the four-fold hollow site and the tetrahedral site. With respect to Al(110) system, the preferential adsorption states were the quasi-3-fold site and the octahedral site rather than the long bridge site.

**Key Words:** O-Al system; 5-MP; Low index surfaces; Surface adsorption; Vibration

由于铝在空气中能迅速形成氧化膜阻止进一步氧化, 因此研究简单金属铝氧化前氧在铝表面的吸附对研究更复杂体系如过渡金属和稀土金属提供有用的信息<sup>[1]</sup>, 对于了解异相催化、氧化物的形成机理也具有重要的意义<sup>[2]</sup>. 由于铝的晶胞参数较大, Al原子间的间隔很大, 氧原子不仅能在铝表面吸附, 而且能够扩散进入表层以下, 在子表面也存在吸附态, 这给实验及理论研究带来一定的困难. 因此对氧铝吸附体系, 科学家利用各种实验技术如 HREELS<sup>[3-8]</sup>,

LEED<sup>[1,9-11]</sup>, STM<sup>[12-14]</sup>, XPS<sup>[15-17]</sup>等以及利用理论计算方法<sup>[18-21]</sup>做了大量的实验和理论研究, 但是获得的氧在铝表面的吸附信息较少, 至今仍然存在很大争议.

对于 Al(111)表面, 无论在实验还是理论方面研究很多. 研究结果一致表明, 在 Al 表面吸附存在表面氧和子表面(subsurface)氧, 并且氧在表面的稳定吸附位为三重位. 但对于 HREELS<sup>[3,4,6-8]</sup>研究得到氧原子的振动模式归属上却相互矛盾, 争议很大, 特别对于氧原子在子表面的吸附态尚没有明确指明. 对

Received: September 20, 2007; Revised: December 18, 2007; Published on Web: January 21, 2008.

\*Corresponding author. Email: wangzexin@sdu.edu.cn; Tel: +86531-86182548

于 EELS 得到的频率段 545–650  $\text{cm}^{-1}$ , 研究结果一致认为应归结为三重位的振动模式. 对于 EELS 中出现的 400–430  $\text{cm}^{-1}$  和 800–880  $\text{cm}^{-1}$  两个频率段, 早期的研究把 800–880  $\text{cm}^{-1}$  归结为子表面的振动模式, 而 Head<sup>[20]</sup> 和 Frederick 等<sup>[22]</sup> 通过研究认为, 800–880  $\text{cm}^{-1}$  应归结为表面的平行振动模式, 而非子表面的振动模式. 对于 400–430  $\text{cm}^{-1}$  频率段归属问题, 尚无文献给予明确说明. 由于对氧原子的振动模式的归属问题没有得到确切完整的解释, 以至于后来出现了氧的岛状吸附机理理论. 对于得到的氧铝的吸附高度和间距的结果, 理论与实验的研究结果吻合较好.

对 Al(110) 表面的研究文献报道很少, Thiry 等<sup>[5]</sup> 用 HREELS 研究得到了原子氧在 Al 表面吸附产生的振动频率段为 400–453、660–666、800–870  $\text{cm}^{-1}$ . 由于他们得到的结果与 Erskine 等<sup>[3]</sup> 在 Al(111) 面得到的结果较为接近, 而且 Al(110) 面的膺势三重位在结构上类似于 Al(111) 面的三重位, 他们对振动频率的指认参照了 Erskine 等对 Al(111) 面的指认. 但是 Erskine 等对 Al(111) 面的振动频率的归属没有得到明确确认, 反而后来的研究提出了不同的观点, 那么这种对氧原子在 Al(110) 表面的振动频率指认也就难以令人满意了.

对于 Al(100) 表面的研究也较多, Kravchuk<sup>[17]</sup>, Memmert<sup>[23]</sup>, Lauderback<sup>[24]</sup> 等三个研究小组分别用不同的实验方法对 Al(100) 表面进行了研究, 结果表明, 在 Al(100) 表面也同时存在表面氧和子表面氧. 对于 Al(100) 面, 研究结果一致认为, 氧在表面的稳定吸附位为四重洞位, 对于氧在子表面的稳定吸附位则只有 Lauderback 等<sup>[24]</sup> 根据计算明确指出为四面体位.

上述大量的实验和理论研究虽然可以为 O-Al 体系的后续研究提供很多的动力学信息, 但是得到的仍只是一些片断的信息, 其中还有许多模糊不清以及存在争议的问题. 上述研究都只是对氧铝吸附体系中的一部分进行的, 到目前为止对氧铝体系进行系统全面的研究鲜有报道. 若要全面了解其微观动力学机理, 系统的表面吸附理论研究是非常有必要的. 本文根据上述的片断信息, 获得可信的势函数, 即解析的 5-MP, 系统研究了 O-Al 低指数面表面吸附体系, 得到了氧原子在 Al 表面吸附的全部临界点特性. 5-MP 方法已经成功地处理了 O-Cu<sup>[25]</sup>、O-Pd<sup>[26]</sup>、O-Ni<sup>[27]</sup>、O-Pt<sup>[28]</sup> 等过渡金属的低指数面及台阶面吸附体系, 对于非过渡金属, 特别是铝这样的简单活泼

金属的吸附体系, 运用 5-MP 研究并获得明确结果具有重要意义.

## 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

文献[25–28]对 5-MP 作了详尽地描述, 本文简述如下. 首先, 假设金属表面原子簇合物是冻结的, 由于子表面(距表面第二层和第三层)也属于表面的范围, 所以冻结也扩展到子表面, 即采用表面冻结近似. 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)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,  $\beta$  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 函数  $U(\vec{R})$  只有 5 个可调参数为  $D$ 、 $\beta$ 、 $R_0$ 、 $Q_1$  和  $Q_2$ . 显然参数确定的  $U(\vec{R})$  具有与表面簇合物结构的无关性, 即构造的 Morse 势函数无论对于金属的低指数面还是台阶面都是同时适用的, 这也正是 5-MP 方法的优点. 因此根据已知的实验结果调节出 5 个参数是成功构造吸附体系的 Morse 势函数  $U(\vec{R})$  的关键. 把文献获得的片断的表面吸附实验数据和一些实验推测结果作为调节 5 参数的参考值, 其中包括实验推测的吸附位、表面振动频率、振动模式推测、结合能、吸附几何等. 5 参数的调节首先在实验数据比较丰富可信的一个表面吸附体系上进行. 在一个面上获得初步结果的 5 个调节参数作为 0 级参数. 然后, 用 0 级参数计算另外表面吸附体系. 如果实验数据是比较正确的, 基本可以获得满意的重现结果. 再在几个面上反复微调 5 参数, 直至获得各个面上误差最小的结果为止, 从而获得品优的 5 参数. 由此可见, 5-MP 方法的计算与实验结果是密切相关的. 然而, 一些实验上由于实验本身的限制、时间或者其它一些未能明了的原因不能系统地研究金属与吸附原子的整体吸附性质, 却可以通过构造吸附体系的 5-MP 函数比较方便地进行研究. 5-MP 方法得到的各个 O-Al 体系的表面态的理论计算结果对以往的实验及理论研究结果进行了验证, 对于存在的一些争议

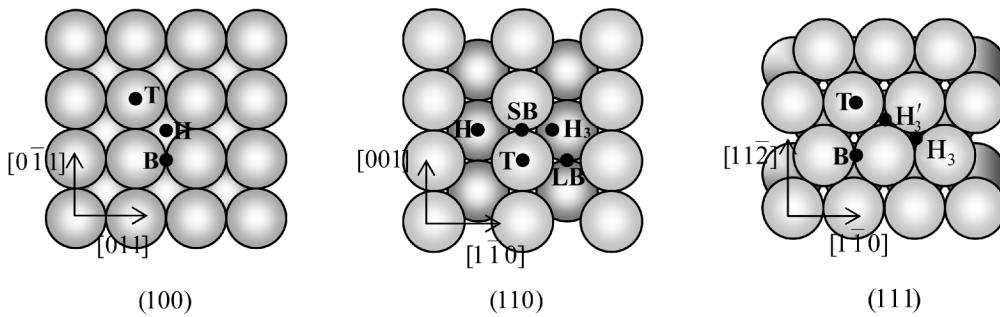


图1 Al(100)、(111)、(110)低指数面及表面吸附位示意图

Fig.1 Cluster models and surface adsorption sites for low index surfaces of Al(100), (111), (110)

给予了合理的解释,并预言了迄今未曾报道的其他表面态的数据,期望更精细的实验结果来验证. 5-MP 方法所得的全部数据与实验获得了相当好的一致性,表明 5-MP 方法逼近了原子-金属表面相互作用体系的本质.

1.2 表面簇合物模型

金属铝属 fcc 晶格,晶格常数  $a_0=0.405$  nm. 图 1、2 给出了三个低指数面(100)、(110)、(111)表面簇合物模型示意图,图中, T 表示原子的顶位吸附位, B 表示桥位吸附位, H 表示洞位吸附位. 为了区别 (111)面上两种不同三重洞位,用  $H_3'$  代表hcp三重位,  $H_3$ 代表fcc三重位. 在(110)面上,短桥位用SB表示,长桥位用 LB 表示,膺势三重位用  $H_3$  表示,四重洞位用 H 表示. 对于表层以下吸附的氧原子称之为子表面(第一层和第二层,第三层金属原子之间)吸附态,为了详细说明子表面吸附态,根据氧原子所处的位置在结构上可以分为八面体位和四面体位,并分别用  $O_8$  和  $T_4$  表示,如图 2 所示. 从图 2 可以看出, Al (100) 面上的子表面吸附态处于第一层的桥位之下和第二层的桥位之上,为四面体位用  $T_4$  表示; Al (110) 面上的子表面吸附态处于第一层和第三层的

短桥位之间,以及第二层的长桥位之间,为八面体位用  $O_8$ 表示; Al(111)面上的子表面吸附态处于第一层和第二层的fcc三重位之间,也为八面体位用  $O_8$ 表示. 所用的模拟金属表面簇合物,一般至少取5层原子,考虑到表面晶胞的平移对称性和局部点群对称性及吸附原子的边界效应,每层原子至少取6行x6列来构造. 也就是说,每个表面簇合物大约需要300个原子来模拟. 这样,计算精度可达到 $10^{-6}$ .

上述给出的5-MP势函数  $U(\vec{R})$  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  $\lambda$  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,这是人们研究最多的两个态. 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  $\lambda$  来确定临界点的性质,进而分析吸附体系的性质.

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,关键是如何调节 5 个参数. 通常用

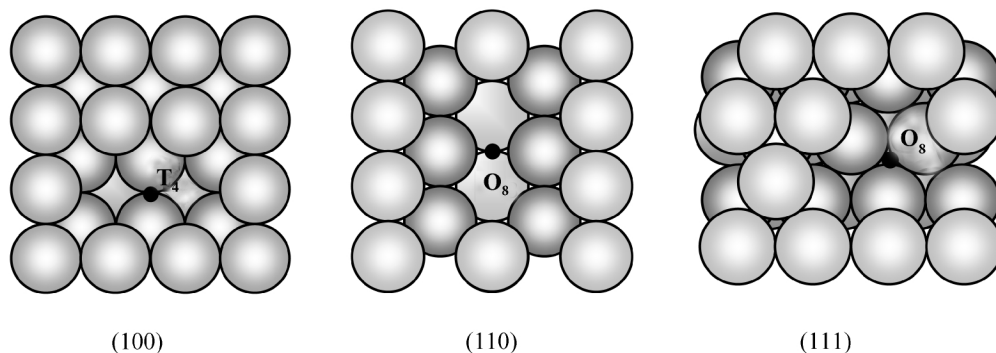


图2 Al(100)、(111)、(110)低指数面及子表面吸附位示意图

Fig.2 Cluster models and subsurface adsorption sites for low index surfaces of Al(100), (111), (110)

表 1 O-Al 表面体系 5 参数  
Table 1 Five parameters for O-Al system

System	$D/\text{eV}$	$\beta/\text{nm}^{-1}$	$R_0/\text{nm}$	$Q_1/\text{nm}$	$Q_2/\text{nm}$
O-Al	0.209	28.43	0.18746	1.695	0.01

$D$  is the binding energy parameter;  $\beta$ ,  $R_0$  are the parameters of vibration and equilibrium distance, respectively;  $Q_1$  and  $Q_2$  are two simulating parameters.

实验探测到的氧在 Pt 低指数面上的实验数拟合并优选 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.

## 2 结果与讨论

用 5-MP 势  $U(\vec{R})$  对 O-Al 低指数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 Al 原子的最近邻配位数,  $\lambda$  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 ( $f_{\perp}$  和  $f_{\parallel}$  分别为垂直振动频率和平行振动频率),  $R_{\text{O-Al}}$  是氧原子与邻近配位 Al 原子的键长,  $Z$  为氧原子距表面高度. 表 3 给出了本文与实验、理

表 2 O-Al 体系临界点性质

Table 2 Critical characteristics of O-Al surface systems

O-Al	Site	$N$	$\lambda$	$E_b/\text{eV}$	$f_{\parallel}/\text{cm}^{-1}$	$f_{\perp}/\text{cm}^{-1}$	$R_{\text{O-Al}}/\text{nm}$	$Z/\text{nm}$
(111)	fcc	3	0	5.83	880×2	621	0.185×3	0.083
	hcp	3	0	5.85	887×2	619	0.185×3	0.082
	$O_b$	6	0	9.56	437×2	464	0.202×3, 0.203×3	-0.118
	B	4	1	4.35	943	750	0.184×2, 0.274×2	0.115
	T	1	2	2.18		854	0.184	0.184
(110)	$H_3$	3	0	5.84	848, 885	612	0.185×3	0.020
	$O_b$	6	0	8.97	434, 437	458	0.202×4, 0.203×2	-0.143
	LB	4	0	6.92	227, 874	735	0.186×2, 0.204×2	-0.025
	SB	2	1	3.97	903	729	0.185×2	0.117
	T	1	2	2.08		837	0.185	0.185
(100)	H	4	2	3.74		916	0.251×4	0.040
	H	4	0	7.98	336×2	844	0.203×4	-0.017
	$T_4$	4	0	7.07	1363, 1380	1366	0.175×4	-0.100
	B	2	1	4.03	903	731	0.185×2	0.117
	T	1	2	2.13		844	0.184	0.184

$N$  denotes the number of nearest neighbors between the O atom at critical points and Al atom.  $\lambda$  denotes the number of the negative eigenvalues from Hessian matrix;  $E_b$  denotes the adsorption heat into the molecular state;  $f$  is the elastic vibration frequency for O—Al ( $f_{\parallel}$ : parallel vibration model;  $f_{\perp}$ : perpendicular model);  $R_{\text{O-Al}}$  is the bond length of the O—Al bond;  $Z$  is the vertical distance between the center

of mass and the surface.

论结果的比较.

### 2.1 O-Al(111)体系

Al(111)面是低指数面中 Al 原子密度最大的解理面, 表面晶胞具有  $C_{3v}$  局部点群对称性. 本文的计算结果表明, O-Al(111)表面吸附体系存在五类不等价临界点. 三重位  $H_3(\text{fcc})$  位和  $H_3'(\text{hcp})$  位是  $\lambda=0$  的表面吸附态. 桥位 B 是  $H_3$  和  $H_3'$  位之间  $\lambda=1$  的表面扩散过渡态, 排除了 B 位是吸附态的可能性. 顶位 T 为表面扩散极大值.  $O_b$  是  $\lambda=0$  的子表面八面体吸附态(如图 2 中(111)所示). 从结构上看, H 位和 H' 位是不等价吸附位, 但从表 2 中的计算结果来看, H 位和 H' 位的临界点性质相差很小, 结合能相差 0.02 eV, 正则振动频率、 $R_{\text{O-Al}}$ 、 $Z_{\text{O-Al}}$  基本相等, 所以可以认为两者是等价的.

本文确定三重位为表面稳定吸附态, 三重态  $H_3$  具有表面晶胞相同的  $C_{3v}$  局部点群对称性, 正则振动为全对称  $A_1$  不可约表示, 为氧原子垂直表面的振动模式. 计算得到  $621(619) \text{ cm}^{-1}$  为三重位的垂直表面振动频率, 与文献[3,4,7]把 HREELS 实验得到的  $645, 650 \text{ cm}^{-1}$  谱峰归结为三重位的垂直表面振动频率, 以及 Head<sup>[20]</sup>通过计算对 HREELS 的结果重新指认时把  $545-650 \text{ cm}^{-1}$  归结为氧原子在三重位的正则振动都获得了较好的吻合. 正则振动为简并的  $E$  不可约表示, 为氧原子的平行表面振动模式. 计算得到的  $880 (887) \text{ cm}^{-1}$  为三重位的平行表面振动频率, 支持了 Head 和 Frederick 等<sup>[22]</sup>的研究结果. Head<sup>[20]</sup>认为在 HREELS<sup>[4]</sup>中出现的  $800-850 \text{ cm}^{-1}$  频率段应该归结为 fcc 三重位的平行表面振动频率, 而不应归

表 3 本文结果与文献值比较

Table 3 Comparison between the results of this work and literatures

O-Al	System	Experiment	Theroy	This work	
$Z/\text{nm}$	111	A 0.07 <sup>[29,30]</sup> , 0.06-0.07 <sup>[31]</sup>	0.071-0.082 <sup>[2]</sup>	0.082, 0.083	
	B	0.175 <sup>[30]</sup>		-0.118	
$R/\text{nm}$	100	A 0.01, 0.03, -0.01 <sup>[24]</sup>	-0.01 <sup>[18]</sup>	-0.017	
	111	A 0.165 <sup>[10]</sup> , 0.179 <sup>[29,30]</sup>	0.179-0.184 <sup>[2]</sup>	0.185	
$f/\text{cm}^{-1}$	110	A	0.19 <sup>[10]</sup>	0.185	
		A	0.202 <sup>[10]</sup>	0.203	
	111		325, 645 <sup>a</sup> , 845 <sup>B[3]</sup>	545-650 $_{\perp}$ <sup>a</sup> , 800-850 $_{\parallel}$ <sup>A[20]</sup>	464 $_{\perp}$ <sup>B</sup> , 437 $_{\parallel}$ <sup>B</sup>
			323 <sup>A,B</sup> , 645 <sup>a</sup> , 847 <sup>B[4]</sup>		621 (619) $_{\perp}$ <sup>a</sup> , 880 (887) $_{\parallel}$ <sup>a</sup>
110		524 <sup>a</sup> , 589, 847 <sup>[6]</sup>		612 $_{\perp}$ <sup>a</sup> , 458 $_{\perp}$ <sup>B</sup> , 434 $_{\parallel}$ <sup>B</sup> , 437 $_{\parallel}$ <sup>B</sup>	
		666 <sup>a</sup> , 453, 800 <sup>B[5]</sup>		848 $_{\parallel}$ <sup>a</sup> , 885 $_{\parallel}$ <sup>a</sup>	

A) surface, B) subsurface, a) 3-fold hollow site

结为子表面氧原子的振动模式. Frederick 等<sup>[21]</sup>对 HREELS 的结果重新指认时也认为应把 105 meV ( $850\text{ cm}^{-1}$ ) 归结为氧原子的平行表面振动频率, 而早期的研究都把  $800\text{--}850\text{ cm}^{-1}$  频率段归结为子表面氧的振动频率. 本文在子表面的八面体位搜索到了氧的子表面吸附态, 其垂直振动频率为  $464\text{ cm}^{-1}$ , 平行振动频率为  $437\text{ cm}^{-1}$ . 由于垂直振动频率和平行振动频率相差不大, 实验上分辨不出, 与 Crowell 等<sup>[7]</sup>用 HREELS 实验得到的  $430\text{ cm}^{-1}$  损失峰获得了较好的吻合. Crowell 等认为  $400\text{--}430\text{ cm}^{-1}$  是包含有氧原子在表面和子表面的振动频率, 我们仔细观察了他们的实验结果, HREELS 中的  $430\text{ cm}^{-1}$  损失峰是随着氧的覆盖度增加而后才出现的, 并且研究都一致表明氧原子优先吸附在三重位. 因此本文推测, 随着氧的覆盖度增加氧原子在表面三重位的吸附达到饱和后, 从三重位扩散进入子表面, 形成子表面八面体吸附态, 这与实验结果是一致的. 本文的结果表明, EELS 中出现的低频率损失峰完全是子表面氧原子的振动频率, 并不包含表面氧原子的振动特性. 本文在三重位算得了吸附高度及键长分别为  $0.082$  和  $0.185\text{ nm}$ , 也与文献中通过实验与理论研究所报道的结果<sup>[2,19,20,30-32]</sup>相符合.

## 2.2 O-Al(100)体系

Al(100)表面晶胞具有  $C_{4v}$  局部点群对称性, 势能超曲面上共存在三类不等价临界点, 分别与表面三类不等价吸附位对应. 由于 Al(100)表面在 Al 的低指数面中原子密度最小, 因此 O 原子更容易扩散进入子表面形成吸附态. 从表 2 的计算结果看, H 位为  $\lambda=0$  的表面吸附态, B 位为  $\lambda=1$  的表面扩散过渡态, T 位是  $\lambda=2$  的表面扩散极大点,  $T_4$  位也为  $\lambda=0$  的子表面四面体吸附态(如图 2 中(100)所示).

本文计算得到 H 位为表面稳定吸附态, 与文献认为的氧在 Al(100)表面的稳定吸附态为四重洞位的结果<sup>[17,18,24,33]</sup>相符, 也与氧原子一般优先吸附在高对称位相符合. 对于 Al(100)表面, 文献一致认为存在子表面氧原子吸附<sup>[10,17,18,23,24,33]</sup>, 其中Lauderback 等<sup>[24]</sup>用实验和理论方法明确指明氧在 Al(100)面上的子表面稳定吸附态为四面体位. 本文也认为  $T_4$  位为子表面稳定吸附态, 这一结果也支持了他们的结论. 本文算得在 H 位的吸附高度为  $-0.017\text{ nm}$ , 与文献<sup>[10,24]</sup>报道的略低于表面的吸附高度结果吻合较好. 同时本文预测了 H 位的垂直表面振动频率  $844\text{ cm}^{-1}$ , 简并的平行表面振动频率  $336\text{ cm}^{-1}$ , 以及  $T_4$  位的垂直

振动频率  $1366\text{ cm}^{-1}$ , 平行振动频率  $1363, 1380\text{ cm}^{-1}$ , 这些计算结果尚未有实验和理论报道, 在此希望得到今后实验与理论研究的进一步论证.

## 2.3 O-Al(110)体系

Al(110)表面的结构更复杂, 它是由 Al(110)和 Al(11 $\bar{1}$ )面对顶形成的锯齿(zigzag)面, 本文的计算结果表明, 长桥位 LB 和膺势三重位  $H_3$  位都是  $\lambda=0$  的表面吸附态, SB 位为  $\lambda=1$  的表面扩散过渡态, T 位为  $\lambda=2$  的表面扩散极大点, 并且在短桥位 SB 下搜索到  $O_8$  也为  $\lambda=0$  的子表面八面体的吸附态(如图 2 中(110)所示). 从表 2 中的数据不难看出, 本文的计算结果与 Thiry 等用 HREELS 的实验结果相吻合, 但是对于振动模式的归属上本文得到了与他们并不完全相同的结论. Thiry 等<sup>[5]</sup>在对振动模式的指认时参考了 Erskine 等<sup>[3]</sup>对 Al(111)表面振动模式的指派, 把  $666\text{ cm}^{-1}$  指认为表面振动模式, 这与我们的计算结果是一致的. 但是他们把  $453, 800\text{ cm}^{-1}$  都指认为氧原子进入表面以下的振动模式, 即都形成子表面吸附态. 如前所述, 由于 Al(111)表面损失谱峰的指派没有得到明确确认, 反而提出了不同的观点, 因而他们的结论也不令人满意了.

本文认为, 吸附态  $H_3$  位类似于畸变的 Al(111)面上的三重洞位, 局部点群对称性为畸变的  $C_{3v}$ . 同 Al(111)面的洞位比较, 即可得出结论, 本征振动  $612\text{ cm}^{-1}$  对应着全对称  $A_1$  不可约表示, 为氧原子的垂直表面的振动频率. 由于畸变, 简并的  $E$  不可约表示蜕化, 并劈裂为  $848$  和  $885\text{ cm}^{-1}$  两个一维不可约表示  $T_1$ , 为氧原子的平行表面振动频率, 但是劈裂比较小, 在实验上难分辨. 由于 Al(110)、Al(111)面上的三重位在结构上具有相似性, 对比 Al(111)面可知, 本文得到的结果是相一致的. 在本文的计算结果中, 同时还给出另一个吸附位长桥位 LB. LB 吸附态具有  $C_{2v}$  局部点群对称性, 正则振动  $735\text{ cm}^{-1}$  对应着  $A_1$  不可约表示, 为垂直表面的振动模式, 正则振动  $227, 874\text{ cm}^{-1}$  对应着  $B_1, B_2$  不可约表示, 二者皆平行于表面, 前者沿  $[001]$  晶轴方向, 后者沿  $[110]$  沟槽方向振动. 从结合能来看, 三重吸附态  $H_3$  比长桥位 LB 的结合能小  $1.08\text{ eV}$ , 长桥位似乎应该更稳定. 但是在一个单元晶胞内, 从吸附高度也可以看出, 膺势三重位更接近表面而且位密度要比长桥位大, 同时由于在距离膺势三重位更近的短桥位下搜索到了氧原子的子表面吸附态, 氧原子从表面的膺势三重位要比长桥位更容易向子表面扩散, 因此本文认为氧原

子将优先占据膺势三重位,长桥位则被膺势三重位掩盖而湮灭. 在我们研究过的  $O_2$ -Pd<sup>[34]</sup>表面吸附体系中,曾出现这种长桥位被膺势三重位掩盖而湮灭的情况. 本文在子表面搜索到了八面体吸附态  $O_8$ ,并算得了垂直振动频率  $458\text{ cm}^{-1}$ ,平行振动频率为  $434, 437\text{ cm}^{-1}$ . 和 Al(111)面相似, Al(110)面上的子表面八面体的垂直振动频率、平行振动频率相差也不大,在实验上分辨不出,因此本文的计算结果与 Thiry 等<sup>[5]</sup>用 HREELS 实验只得到  $453\text{ cm}^{-1}$  的谱峰并不矛盾. 本文的结果并不支持 Thiry 等把  $453\text{ cm}^{-1}$  和  $800\text{ cm}^{-1}$  都归结为子表面吸附态的振动模式, 本文认为  $800\text{ cm}^{-1}$  应为膺势三重位的平行表面振动频率,而  $453\text{ cm}^{-1}$  才是子表面吸附态的振动模式.

### 3 结 论

本文用一组优选的参数获得的 5-MP, 系统描述了 O-Al 表面体系的相互作用势, 考察了此类体系的全部临界点特性, 并得到以下结论:

(1) 在 Al(111)面上, O 原子只存在表面三重洞位和子表面八面体位两类吸附态. 计算得到的  $621(619)\text{ cm}^{-1}$  为三重位的垂直表面振动频率,  $880(887)\text{ cm}^{-1}$  为三重位的平行表面振动频率. 在子表面的八面体位计算得到垂直振动频率为  $464\text{ cm}^{-1}$ , 平行振动频率为  $437\text{ cm}^{-1}$ .

(2) 在 Al(100)面上, O 原子只在四重洞位和子表面四面体位处有吸附, 而在桥位处没有吸附; 预测了四重洞位和子表面四面体位的振动频率.

(3) 在 Al(110)面上, O 原子只在膺势三重位和子表面八面体位处有吸附, 虽然长桥位  $\lambda=0$  看似为稳定吸附位, 但是长桥位被膺势三重位覆盖而湮灭. 算得的  $612\text{ cm}^{-1}$  为膺势三重位的垂直表面振动频率,  $848, 885\text{ cm}^{-1}$  为膺势三重位的平行表面振动频率. 计算得到子表面氧原子的垂直振动频率为  $458\text{ cm}^{-1}$ , 平行振动频率为  $434, 437\text{ cm}^{-1}$ .

### References

- Martinson, C. W. B.; Flodström, S. A.; Rundgren, J.; Westrin, P. *Surf. Sci.*, **1979**, *89*: 102
- Kiejna, A.; Lundqvist, B. I. *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*: 085405
- Erskine, J. L.; Strong, R. L. *Phys. Rev. B*, **1982**, *25*: 5547
- Strong, R. L.; Firey, B.; Dewette, F. W.; Ershine, J. L. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1983**, *29*: 187
- Thiry, P. A.; Pireaux, J. J.; Liehr, M.; Caudano, R. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1985**, *3*(3): 1439
- Astaldi, C.; Geng, P.; Jacobi, K. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1987**, *44*: 175
- Crowell, J. E.; Chen, J. G.; Yates, J. T. *Surf. Sci.*, **1986**, *165*: 37
- Zhukov, V.; Popova, I.; Yates, J. T. *Surf. Sci.*, **1999**, *441*: 251
- Flodström, S. A.; Martinsson, C. W. B.; Bachrach, R. Z.; Hagström, S. B. M.; Bauer, R. S. *Phys. Rev. Lett.*, **1978**, *40*: 907
- Martinson, C. W. B.; Flodström, S. A. *Surf. Sci.*, **1979**, *80*: 306
- Yu, H. L.; Muñoz, M. C.; Soria, F. *Surf. Sci.*, **1980**, *94*: L184
- Brune, H.; Winterlin, J.; Trost, J.; Ertl, G.; Wiechers, J.; Behm, R. *J. J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*: 2128
- Trost, J.; Brune, H.; Winterlin, J.; Behm, R. J.; Ertl, G. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*: 1740
- Komrowski, A. J.; Sexton, J. Z.; Kummel, A. C.; Binetti, M.; Weiße, O.; Hasselbrink, E. *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *87*: 246103
- Bagus, P. S.; Brundle, C. R.; Illas, F.; Parmigiani, F.; Polzonetti, G. *Phys. Rev. B*, **1991**, *44*: 9025
- Popova, I.; Zhukov, V.; Yates, J. T. *Surf. Sci.*, **2002**, *518*: 39
- Kravchuk, T.; Akhvediani, R.; Gridin, V. V.; Hoffman, A. *Surf. Sci.*, **2004**, *562*: 83
- Bedford, K. L.; Kunz, A. B. *Phys. Rev. B*, **1982**, *25*: 2119
- Jacobsen, J.; Hammer, B.; Jacobsen, K. W.; Nørskov, J. K. *Phys. Rev. B*, **1995**, *52*: 14954
- Head, J. D. *Surf. Sci.*, **1997**, *384*: 224
- Simeoni, M.; Picozzi, S.; Delley, B. *Surf. Sci.*, **2004**, *562*: 43
- Frederick, B. G.; Lee, M. B.; Richardson, N. V. *Surf. Sci.*, **1996**, *348*: L71
- Memmert, U.; Norton, P. R. *Surf. Sci.*, **1988**, *203*: L689
- Lauderback, L. L.; Lynn, A. J.; Waltman, C. J.; Larson, S. A. *Surf. Sci.*, **1991**, *243*: 323
- Wang, Z. X.; Tian, F. H. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *25*: 6153
- Wang, Z. X.; Qiao, Q. A.; Chen, S. G. *Surf. Sci.*, **2002**, *517*: 29
- Wang, Z. X.; Jia, X. F.; Tian, F. H. *Chin. J. Chem.*, **2004**, *22*: 15
- Diao, Z. Y.; Dong, C. C.; Wang, Z. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, *20*(9): 1123 [刁兆玉, 董晨初, 王泽新. 物理化学学报, **2004**, *20*(9): 1123]
- Johansson, L. I.; Stöhr, J. *Phys. Rev. Lett.*, **1979**, *43*: 1882
- Kerker, M.; Fisher, D.; Woodruff, D. P.; Cowie, B. *Surf. Sci.*, **1992**, *271*: 45
- O'Connor, D. J.; Wouters, E. R.; van der Gon, A. W. D.; van der Veen, J. F.; Zagwijn, P. M.; Frenken, J. W. M. *Surf. Sci.*, **1993**, *296*: 131
- Wouters, E. R.; O'Connor, D. J.; van der Veen, J. F.; Zagwijn, P. M.; Vrijmoeth, J.; Slijkerman, W.; Frenken, J. W. M. *Surf. Sci.*, **1993**, *296*: 141
- Larson, S. A.; Lauderback, L. L. *Surf. Sci.*, **1993**, *284*: 1
- Wang, Z.; Jia, X.; Wang, R. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*: 5424