

氧气在 Al(001)面吸附的第一原理研究

张芳英 朱圣龙 滕英元

(中国科学院金属研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016. E-mail: fyzhang@imr.ac.cn)

摘要 采用基于广义梯度近似(GGA)交换关联近似的超软(ultrasoft)赝势和具有三维周期性边界条件的超晶胞模型, 用第一原理计算方法, 计算并分析了氧分子在 Al(001)面吸附的价键结构和局域电子结构. 超晶胞表面为 2×2 原胞, 共有 14 层原子, 其中铝原子 9 层, 真空 5 层. 氧分子层与表面铝原子层的距离为一倍面间距, 选用了几种不同的初始吸附形态. 结果表明, 氧气在 Al(001)面时, 分子键平行于铝表面时容易被吸附, 分子键垂直于铝表面时不容易被吸附. 吸附过程中价键的分析表明, 氧分子在 $O_2/\text{Al}(001)$ 界面的吸附过程有两种形式: $O_2 \rightarrow (O_2)^{2-} \rightarrow 2O^- \rightarrow 2O^{2-}$ 和 $O_2 \rightarrow (O_2)^- \rightarrow O^{2-} + O$, 吸附过程与氧气在 Al(001)面初始吸附形态有关.

关键词 第一原理 超晶胞 氧分子 吸附

氧化是自然界一种非常普遍的腐蚀现象, 每年因为氧化而造成的损失很大, 研究氧气在金属表面上的吸附对于更深入的了解氧化机理有很重要的意义, 这个过程是初期氧化物形成的基础. 一般认为, 金属的氧化经历了物理吸附、化学吸附、氧化物形核和长大等阶段, 其中物理吸附到化学吸附的过程中, 分子氧变为原子氧, 进而发生化学吸附变为 O^- , 并最终在 O^{2-} 的形式结合到氧化物晶体中. 由于这个过程经历的时间很短, 用实验手段难以观察到, 故必须对此进行理论计算才可能解释清楚吸附过程.

铝是世界上含量最多的金属元素之一, 在目前工业装备和日常生活中的应用极为广泛, 同时也是抗氧化材料的一种重要合金元素. 基于简化模型考虑, 本文选用结构简单的铝单晶. 运用第一原理计算方法进行 O/Al 界面的研究很多^[1~9], 但多集中于氧原子在 Al(111)面上的吸附, 如 Kiejna 等人^[1~7]集中探讨了原子氧在 Al(111)表面或表面下的稳定吸附位; Zhukovskii 等^[8]研究了氧气与 Al(111)面相互作用的能量机制. 目前, 仅 Krakauer^[9]等人用团簇模型模拟了原子氧在 Al(001)吸附时的电子结构. 铝为 FCC 结构, (111)面可与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 面形成相匹配的界面. 由于它们的晶体对称性分别为 C_{3v} 和 D_{3h} , 形成过程不需要进行界面原子重构. 而 Al(001)与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 的晶体对称性分别为 D_{4h}^1 和 D_{3h} , 界面形成过程须进行原子重构. 因此, 对 O/Al(111)实验观察和解释比氧在其它 Al 表面容易得多^[8]. 对 O_2/Al 界面 O_2 的转变过程目前还没有详细的报道. 由于 Al(001)面原子点阵排列与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不同, 且原子面密度较高(仅次于 Al(111)

面), 所以研究氧气在 Al(001)面上吸附时的转变过程比研究氧气在 Al(111)面上吸附时的转变过程更具有-般性.

在第一原理计算中, 常用的计算模型有两种, 团簇模型和超晶胞模型, 团簇模型用于模拟有限原子的孤立系统, 而超晶胞模型模拟的是具有一定对称性边界条件的三维周期性系统, 所以超晶胞模型比团簇模型更能反应理想状态下真实的晶体系统.

基于这些原因, 本文用第一原理计算方法, 超晶胞模型, 计算并模拟了不同初始状态下, 氧气在 Al(001)面上的吸附过程.

1 计算方法及模型

使用 CASTEP 软件^[10]进行计算, 计算中选用基于广义梯度近似(GGA)交换关联近似的超软(ultrasoft)赝势^[11,12], 平面波的截断半径为 260 eV^[13], 为提高计算的速度, k 点设为零^[13]. 迭代过程中的收敛精度为 5×10^{-5} eV/原子, 也即作用在每个原子上的力不大于 0.1 eV, 内应力不大于 0.2 GPa.

纯的金属铝为面心密排结构, 晶格参数为 0.405 nm^[14], 体弹性模量为 76.2 GPa^[15], 原子结合能为 3.34 eV/原子^[15]. 为了验证方法的正确性, 在计算之前, 采用四个铝原子组成的面心结构的超晶胞模型, 先计算了铝的晶格常数和体弹性模量和原子结合能. 计算结果为, 铝的晶格常数为 0.400 nm, 体弹性模量为 80.00 GPa, 原子结合能 3.45 eV/原子, 与实验值基本吻合.

计算中铝的超晶胞见图 1 所示, 晶胞表面由 2×2

原胞构成, 一共14层, 5层真空(0.991 nm). 计算过程中, 晶胞最低三层固定.

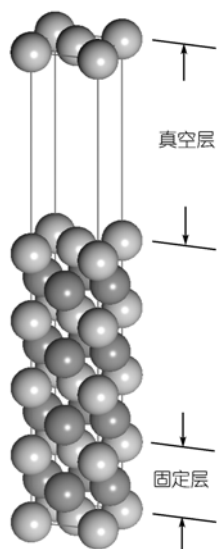


图1 吸附前 Al 超晶胞示意图

氧气分子层与表面铝原子层的距离为一倍面间距(0.198 nm). 选择了四个不同的初始吸附位置作比较, 如图2所示. 以下图表中 a~d 分别与图2(a)~(d)对应.

氧气在铝表面的吸附能为吸附前后超晶胞总能量的差值, 用公式表述为

$$E_b = -\frac{1}{N}(E_{\text{AlO}_2} - E_{\text{Al}} - NE_{\text{O}_2}), \quad (1)$$

其中, E_{AlO_2} 为吸附后超晶胞的总能量, E_{Al} 为吸附前 Al 超晶胞的总能量, E_{O_2} 为氧气分子的能量. N 为晶胞中氧气分子的数目.

2 结果与讨论

由(1)式计算所得的表面吸附能(见表1)可知, 氧气初始吸附位置为 a 时, 吸附能最高, 初始吸附位置为 c 时吸附能最低, 初始吸附位置为 b 时的吸附能比初始吸附位置为 c 时的吸附能高. 说明了氧气在铝表面时, 其分子键平行于铝表面比垂直于表面更容易被吸附.

表1 氧气在 Al(001)面吸附的吸附能(单位: eV)

吸附位	a	b	c	d
吸附能	524.73	517.22	516.88	517.00

依(2)式计算了氧气在 Al 表面吸附后原子层的层间距的变化, 结果见表2所示.

$$\Delta d_{ij} = \frac{d'_{ij} - d_{ij}}{d} \quad (2)$$

其中 d 为原子层初始间距, i 代表第 i 原子层, j 代表第 j 原子层, O_2 指氧分子中距离最高表面最近的氧原子.

表2 吸附后超晶胞中原子层间距的变化(%)

层间距	a	b	c	d
d_{O_2-9}	0.38	1.67	0.70	0.08
d_{98}	0.11	1.08	1.07	1.03
d_{87}	1.00	1.00	1.10	0.99

初始位置为 a 时, 吸附后氧原子层与表面铝原子层的距离明显缩短. 氧原子之间的距离由 0.129 nm 变成 0.269 nm, 说明氧分子发生了离解. 在氧的作用

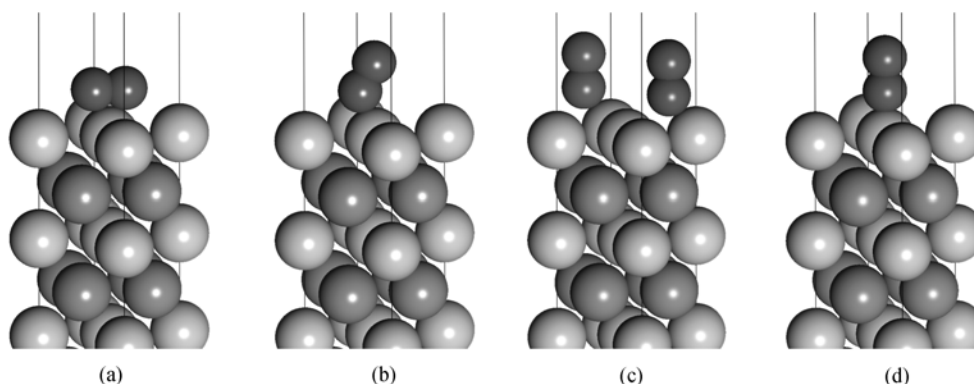


图2 氧气在铝表面初始吸附位置设置示意图

(a) 氧分子化学键平行于表面, 化学键中点与表面铝原子的连线与 z 轴平行; (b) 氧分子化学键与铝表面的夹角为 45° ; (c) 氧分子化学键垂直于铝表面, 位于 Al(001)面 FCC 面间隙上方; (d) 氧分子垂直于铝表面, 位于表面铝原子上方

下, 次表面铝原子层上的原子向表面迁移, 使得表面铝原子层与次表面铝原子层的距离明显缩短, 次表面铝原子层与表面下第三铝原子层的距离不变. 这种现象表明氧气的吸附对表面铝原子层和次表面原子层的影响很大, 对表面下第三铝原子层的影响不明显, 结果与用 CPMD^[16] 方法计算原子氧在铝表面上吸附的结果一致(见下图 3). 图 3 描述了原子氧在 Al(001) 面吸附后的价电子密度截面图, 图的左边是电子密度的纵向截面, 右边是电子密度的横向截面. 由图可知, 吸附后, 表面铝原子层大部分价电子和次表面部分价电子转移到氧原子层, 表面下第三铝原子层电子密度与体材料的电子密度分布一致, 在表面铝原子层和次表面铝原子层之间形成一“贫”电子密度层.

初始位置为 b、c 和 d 时, 吸附后氧原子之间的距离变化很小. 由表 2 还可知道, 初始吸附位不同, 吸附后氧原子层与表面铝原子层的距离不同. 与初始吸附为 a 相比, 初始吸附位为 b、c 时, 氧气对表面铝原子层的影响很小, 吸附位置为 d 时, 氧气对表面铝原子层的影响很大, 但原子层间距的这种变化与吸附后的吸附能的数值没有一一对应关系.

图 4 是吸附前后原子位置示意图. 由图知, 吸附位置为 a 时, 氧分子在靠近表面的过程中, 先与一个铝原子有微弱的价键形成, 而后氧分子电离, 与铝离子的作用加强, 并以离子的形式与表面上次近邻的铝原子成键, 也即此种情况氧气在铝表面的吸附没有经过氧分子电离为氧原子的过程. 这个过程中氧

气分子的变化为 $O_2 \rightarrow (O_2)^{2-} \rightarrow 2O^- \rightarrow 2O^{2-}$. 初始吸附位置为 b 时, 吸附后氧气分子仅与其最近邻表面铝原子层上铝原子成键, 由于铝和氧外围价电子不同, 铝为 3 个, 氧 6 个, 而原子最外 p 层最多只能容纳 8 个电子, 依照这个推测, 则氧分子可能会电离出一个原子氧也即氧气分子在吸附过程中的变化为 $O_2 \rightarrow (O_2)^- \rightarrow O^{2-} + O$. 吸附位置为 d 时的情况与 c 同. 初始吸附位为 c 时, 吸附前后氧分子没有明显变化. 氧气分子以其它不同角度入射到表面上的情形也进行了计算, 但结果都没有收敛, 说明结构不稳定. 由此可知, 氧气分子在 $O_2/Al(001)$ 界面的吸附为有两种形式 $O_2 \rightarrow (O_2)^{2-} \rightarrow 2O^- \rightarrow 2O^{2-}$ 或者 $O_2 \rightarrow (O_2)^- \rightarrow O^{2-} + O$, 吸附过程与氧气在 Al(001) 面初始吸附形态有关.

对 O_2/Al 界面氧气分子由从物理吸附向化学吸附过程中的转变, Zhukovskii 等^[8] 用第一原理计算方法研究 $O_2/Al(111)$ 界面相互作用的能量机制时发现, 氧气分子垂直于 Al(111) 面吸附时, 氧气分子在 Al(111) 面上的转变顺序为 $O_2 \rightarrow (O_2)^{2-} \rightarrow 2O^- \rightarrow 2O^{2-}$, 与图 3a 分析结果一致; 李美栓^[17] 在论述纯金属氧化过程的时候, 将氧气在金属表面由物理吸附到化学吸附的过程描述为 $O_2 \rightarrow (O_2)_{ad} \rightarrow O \rightarrow O^{2-}$, Honkala 等^[18] 和 Yourdshahyan 等^[19,20] 在研究 O/Al (111) 界面时, 推测氧气在 Al(111) 表面吸附时, 存在 $(O^{2-})^{2-}$. 由于氧气在金属表面时完成物理吸附到化学吸附的时间很短, 现代测量仪器尚未探测到氧气从分子形态转换

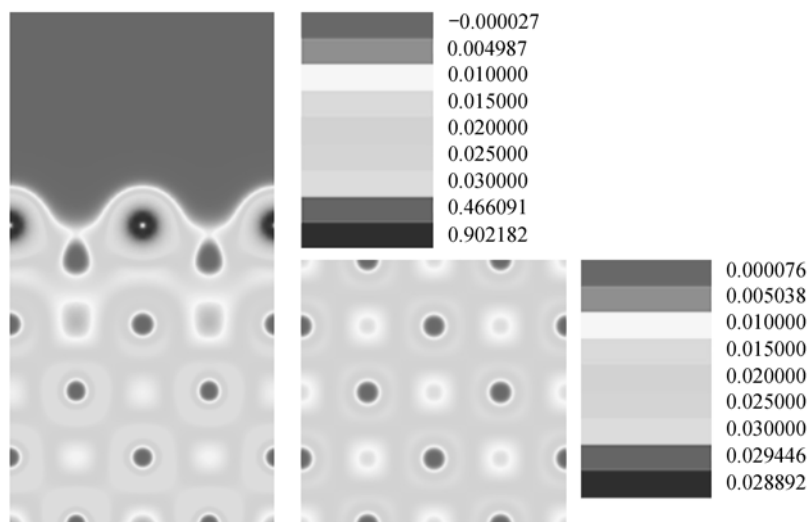


图 3 原子氧吸附于 Al(001) 面间隙处密度分布局部截面图

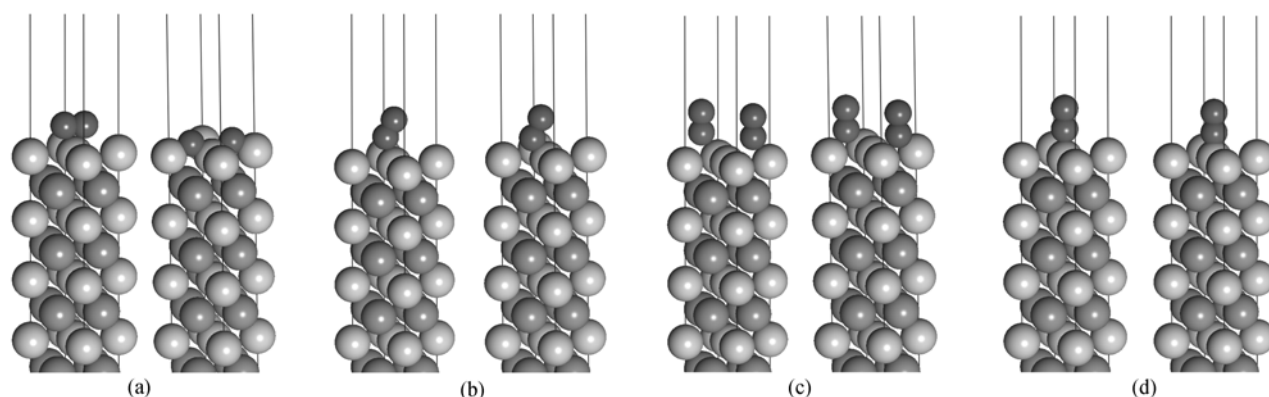


图4 吸附前后原子位置分布图(左边为吸附前, 右边为吸附后)

成离子形态的任何信息.

3 结论

采用基于密度泛函理论的CASTEP软件, GGA交换关联近似的超软赝势, 计算并分析了氧气分子在铝(001)面不同吸附形态时氧气在表面上吸附情况时的变化情况. 计算和分析表明:

(1) 氧气在 Al(001)面时, 分子键平行于铝表面时最容易被吸附, 分子键垂直于铝表面时最不容易被吸附.

(2) 氧分子在 $O_2/Al(001)$ 界面的吸附过程为有两种形式, $O_2 \rightarrow (O_2)^{2-} \rightarrow 2O^- \rightarrow 2O^{2-}$ 或者 $O_2 \rightarrow (O_2)^- \rightarrow O^{2-} + O$, 吸附过程与氧气在 Al(001)面初始吸附形态有关.

(3) 氧气在铝表面吸附时, 只影响到最近邻的两层铝原子, 对最近邻的第三层铝原子影响不大.

致谢 本工作为中国科学院“百人计划”资金资助项目.

参 考 文 献

- Kiejna A, Lundqvist B I. First-principles study of surface and subsurface O structures at Al (111). *Phys Rev B*, 2001, 63: 085405-1~085405-10
- Brune H, Wintterlin J, Trost J, et al. Interaction of oxygen with Al (111) studied by scanning tunneling microscopy. *J Chem Phys*, 1993, 99: 2128~2148 [DOI]
- Trost J, Brune H, Wintterlin J, Behm R J, et al. Interaction of oxygen with Al (111) at elevated temperatures. *J Chem Phys*, 1998, 108: 1740~1747 [DOI]
- Jacobsen J, Hammer B, Jacobsen K W, et al. Electronic structure, total energies, and STM images of clean and oxygen-covered Al (111). *Phys Rev B*, 1995, 52: 14954~14962 [DOI]
- Sröbr J, Jonansson L J, Brennan S, et al. Surface extended-x-ray-absorption- fine- structure study of oxygen interaction with Al (111) surfaces. *Phys Rev B*, 1980, 22: 4052~4065 [DOI]
- Bylander D M, Kleinman L. Computational study of subsurface

- binding sites of oxygen on Al (111). *Phys Rev B*, 1993, 28: 523~527 [DOI]
- Erskine J L, Strong R L. High-resolution electron-energy-loss-spectroscopy study of the oxidation of Al (111). *Phys Rev B*, 1982, 25: 5547~5550 [DOI]
- Zhukovskii Yu F, Jacobs P W M, Causá M. On the mechanism of the interaction between oxygen and close-packed single-crystal aluminum surfaces. *J Phys Chem Solids*, 2003, 64: 1317~ 1331 [DOI]
- Krakauer H, Posternak M, Freeman A J, et al. Initial oxidation of the Al (001) surface: Self-consistent electronic structure of clean Al (001) and Al (001)-p (1×1) O. *Phys Rev B*, 1981, 23: 3859~3876 [DOI]
- Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys: Cond Matt*, 2002, 14(11): 2717~2743 [DOI]
- Perdew John P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys Rev B*, 1992, 46: 6671~6687 [DOI]
- Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892~7895 [DOI]
- Payne M C, Teter M P, Allan D C, et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev Mod Phys*, 1992, 64: 1045~1097 [DOI]
- Straumanis M E, Woodard C L. Lattice parameters and thermal expansion coefficients of Al, Ag and Mo at low temperatures. Comparison with dilatometric data. *Acta Cryst*, 1971, A27: 549~551
- Tallon J L, Wolfenden A. Temperature dependence of the elastic constants of aluminum. *J Phys Chem Solids*, 1979, 40: 831~837
- Car R, Parranello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys Rev Lett*, 1985, 55: 2471~2474 [DOI]
- 李美栓. 金属的高温腐蚀. 北京: 冶金工业出版社, 2001. 79~80
- Honkala Karoliina, Laasonen Kari. Oxygen molecule dissociation on the Al (111) surface. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 705~708 [DOI]
- Yourdshahyan Y, Razaznejad B, Lundqvist B I. Adiabatic potential-energy surface of O_2/Al (111): rare entrance-channel barriers but molecularly chemisorbed state apt for abstraction. *Solid state commun*, 2001, 117: 531 [DOI]
- Yourdshahyan Y, Razaznejad B, Lundqvist B I. Adiabatic potential-energy surfaces for oxygen on Al (111). *Phys Rev B*, 2002, 65: 075416-1 ~ 075416-17

(2004-02-09 收稿, 2004-06-07 收修改稿)