

乙烯在 Ni(110) 表面吸附的几何结构^{*}

李 波¹⁾ 鲍世宁¹⁾ 庄友谊²⁾ 曹培林¹⁾

¹⁾ (浙江大学物理系, 杭州 310027)

²⁾ (浙江温州师范学院, 温州 315000)

(2002 年 2 月 26 日收到; 2002 年 6 月 24 日收到修改稿)

用理论计算的方法研究了不同覆盖度的乙烯在 Ni(110) 表面吸附的位置. 乙烯的吸附几何结构在团簇计算中进行了局部优化. 在低覆盖度下, 单个乙烯分子占据了短桥位和顶位之间的中间位置. 乙烯分子的 C—C 轴大致沿衬底的 Ni 原子链排列(即沿 $\langle 110 \rangle$ 晶向), C—C 轴与衬底 Ni(110) 表面有 10° 的倾斜角. 乙烯分子的 C—C 键的键长为 0.151 nm. 在高覆盖度下(0.5 ML), 乙烯在 Ni(110) 上形成了有序的 $c(2 \times 4)$ 相. 在一个表面元胞内的两个乙烯分子的吸附位置类似于低覆盖度时的结果, 但乙烯分子的 C—C 键键长分别为 0.142 和 0.143 nm.

关键词: 乙烯, 表面吸附, 几何结构, DV-Xa

PACC: 6820, 8265, 6890

1. 引 言

对乙烯、乙炔等碳氢化合物小分子在金属和半导体表面的吸附结构和电子态的研究, 可以有助于了解表面反应的化学过程和异相催化的微观机理, 在基础研究领域有非常重要的意义, 因此引起广泛的关注. 已经有多项研究旨在确定反应的产物及中间产物; 确定吸附的几何形态; 确定反应物、中间产物及反应的最终产物的性质^[1-9].

在碳氢化合物化学反应中, 金属 Ni 是一种重要催化材料. 第一次用表面光电子能谱的方法研究表面化学反应就是在该表面上进行的^[10]. 低温下乙烯可以在 Ni(111) 表面上稳定吸附, 当温度升高到 230 K 时, 会发生脱氢反应, 生成乙炔^[11]. 乙烯在 Ni(110) 表面上, 随着衬底温度的升高, 并没有乙炔生成. 在不同的覆盖度条件下, 乙烯有可能不发生任何反应直接脱附, 也可能 C—H 键发生断裂形成乙烯基(CHCH₂), 乙炔基(CCH)或 CH 碎片. Strocio 等人^[12] 和 Weinelt 等人^[13] 分别用热脱附谱(TDS)研究了乙烯在 Ni(110) 表面的吸附, 结果表明: 覆盖度在 0.25 ML 以下, 乙烯才有可能在脱附之前发生分裂, 在乙烯覆盖度较大时则没有分解产生.

一个有趣的问题是: 乙烯的覆盖度升高后只有脱附没有分解, 这是否与其吸附位置的变化或吸附分子的距离缩短、相互作用增强有关? 是否与金属表面的化学活性降低有关? 为获取乙烯在 Ni(110) 表面的吸附位置的信息, 人们采用了许多理论和定性(或半定量)的实验研究方法. 用能量扫描光电子衍射(scanned-energy mode photoelectron diffraction, SEM PhD)实验方法可以得到相当准确的关于分子吸附系统结构方面的信息(包括键长、键角、被吸附物-衬底的间距等). 能量扫描光电子衍射实验研究的结果表明: 在低覆盖度下, 乙烯在 Ni(110) 表面上接近于半桥位置^[14]; 在 Ni(110) 表面上乙烯的覆盖度达到 0.5 ML 时, 乙烯会在 Ni(110) 表面上形成 $c(2 \times 4)$ 的有序相^[12-15]. 每个表面元胞中有两个乙烯分子占据的位置并不完全相同, 但都接近于半桥位置.

由于单靠能量扫描光电子衍射方法确定的乙烯在 Ni(110) 表面的吸附位置并不是惟一的, 本文采用了分离变量 Xa(DV Xa)方法来计算不同覆盖度下乙烯在 Ni(110) 表面的吸附位置, 并与实验的结果进行了比较.

2. 模型与方法

本文用 Ni₂₄-C₂H₄ 和 Ni₁₂-2C₂H₄ 团簇模型来模

拟低覆盖度和高覆盖度下 C_2H_4 在 Ni(110)表面吸附的情况(如图 1(a)和(b)所示), Ni 晶体的晶格常数为 0.352 nm, 同一平面的 Ni 原子间距为 0.249 nm 和 0.352 nm, 原子层间距为 0.124 nm. 图中带阴影的圆圈表示第二层 Ni 原子, 白圆圈表示第一层 Ni 原子, 其他的 Ni 原子在第三层并处在第一层的正下方. 黑色小圆圈表示乙烯分子中的碳原子, 在图 1(a)和(b)中, 它们被置于团簇模型的初始吸附位置上.

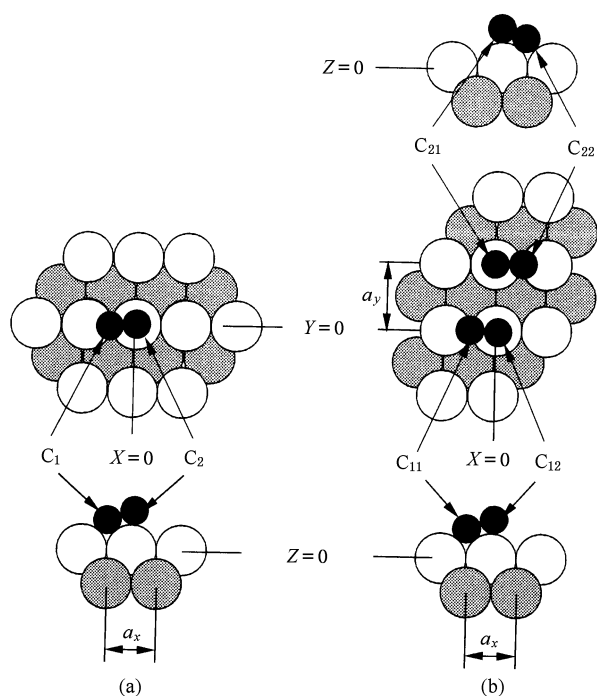


图 1 低覆盖度和高覆盖度下 C_2H_4 在 Ni(110)表面吸附的 $Ni_{24}-C_2H_4$ 和 $Ni_{22}-2C_2H_4$ 团簇模型(其中带阴影的圆圈表示第二层 Ni 原子, 白圆圈表示第一层 Ni 原子, 其他的 Ni 原子在第三层并处在第一层的正下方, 小黑色圆圈表示乙烯分子中的碳原子, 它们置于团簇模型的初始吸附位置上, 表 1 和表 2 的原子及其坐标的标定如图所示)

理论研究采用了 DV-Xa 方法. 不同吸附结构下, 通过自洽(SCC)方法计算波函数和能量特征值, 比较能量大小, 以确定吸附结构. 在该过程中, C 的 $1s-2s$ 和 Ni 的 $1s-3p$ 轨道并不改变, 即是说, 采用了“芯态电子冻结”近似. 该方法更详细的情况请参见文献[17, 18], DV Xa 方法已经在很多系统中采用, 在碳氢化合物的计算中非常有效^[19, 20].

3. 结果与讨论

我们首先研究了 Ni(110)表面吸附了少量乙烯

分子时的情况. 如果不考虑乙烯分子在 Ni(110)表面吸附成岛, $Ni_{24}-C_2H_4$ 团簇模型中只有一个孤立的乙烯分子. 我们把半桥位置作为乙烯的初始吸附位置, 即乙烯分子的两个 C 原子分别占据短桥位和顶位, 吸附的几何结构如图 1(a)所示. 理论计算中我们考虑了乙烯分子的两个 C 原子以下几种变化: 1) C_1 和 C_2 原子沿 $\langle 110 \rangle$ 晶向(平行于 x 轴方向)变化, 2) 同样地, C_1 和 C_2 原子沿 $\langle 100 \rangle$ 晶向(平行于 y 轴方向)变化, 3) 改变近顶位和近桥位的 C 原子与衬底之间的距离(改变 z 轴坐标从而也改变分子轴向的倾斜角), 4) 改变 CH_2 基团的 H 原子位置(C—H 键长, H—C—H 键角, CH_2 基团偏离 C—C 轴平面的倾斜角). 这样, 在本文的计算中考虑了乙烯分子的六个原子的 9 种变化情况.

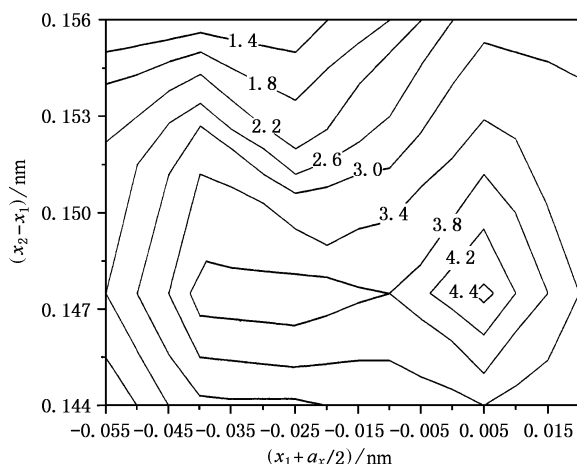


图 2 当 y, z 坐标值分别为 0.023 和 0.181 nm 时, 系统的吸附能随 C 原子的 x 坐标变化的等高图

在我们的对吸附系统吸附的几何位置的计算中, 发现系统的吸附能对碳原子的 x 坐标最为敏感. 首先, 让 C—H 键长, H—C—H 键角像气相一样固定, CH_2 基团偏离 C—C 轴平面的倾斜角固定为 23° , 两个 C 原子的 y, z 坐标取相同的数值. 图 2 是 y, z 坐标值分别置为 0.023 和 0.181 nm 时, 系统的吸附能随 C 原子的 x 坐标的等高图. 图中吸附能最高的位置在 $x_1 = 0.005 \text{ nm} - a_x/2$, $x_2 - x_1 = 0.1475 \text{ nm}$, 其中 x_1 和 x_2 为 C_1 和 C_2 的 x 坐标.

当分子的 C—C 轴与 y 和 z 方向相倾斜时, 我们发现系统的吸附能更高. 图 3 表明系统的吸附能对两个 C 原子的 y, z 坐标的依赖关系. 吸附能最高的位置在 $y_1 - y_2 = 0.016 \text{ nm}$ 和 $z_2 - z_1 = 0.021 \text{ nm}$, 根据单个孤立乙烯分子在 Ni(110)表面吸附能的计算,

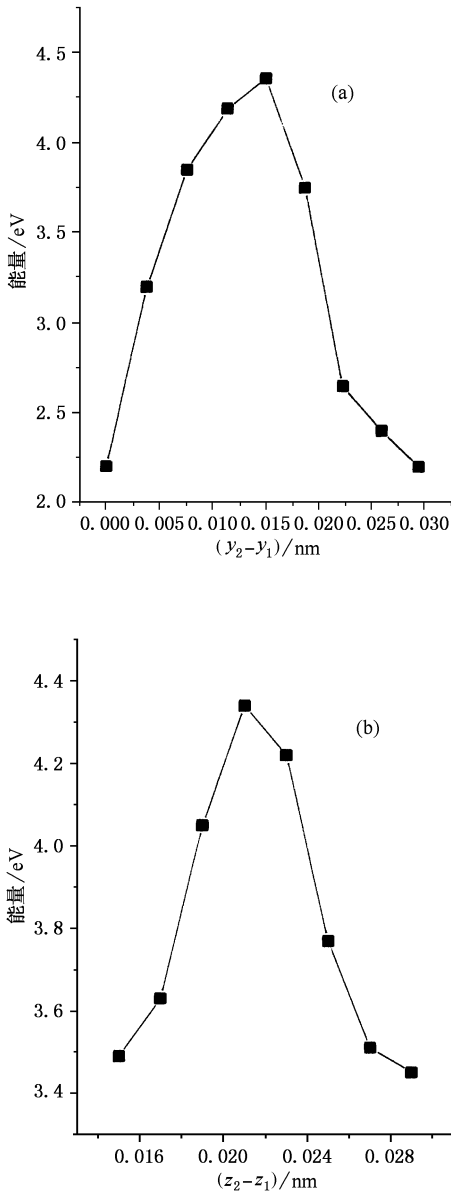


图3 (a)系统的吸附能与 C_1 和 C_2 原子的 y 坐标的关系 (b)系统的吸附能与 C_1 和 C_2 原子的 z 坐标的关系

其吸附几何结构见表 1.

根据表 1 的结果, 乙烯分子的 C—C 轴大致沿衬底的 Ni 原子链排列(即沿 $\langle 110 \rangle$ 晶向), C—C 轴与衬底 Ni (110) 表面有 10° 的倾斜角, 乙烯分子的 C—C 键的键长为 0.151 nm. 当在 Ni (110) 表面吸附 0.5ML 的乙烯时, 乙烯分子会形成 $c(2 \times 4)$ 的有序结构, 在每个表面二维元胞中两个乙烯分子. 由于考虑两个乙烯分子独立变化, 需要的坐标数目多, 我们的计算中分成两步, 第一步, 我们让每个表面二维元胞中两个分子几何位置的变化限制在镜象对称变化, 然后我们在第二步取消这种限制.

图 1(b) 是 Ni (110) 表面上高覆盖度时的乙烯吸附几何结构示意图. 两个乙烯分子的初始位置如低覆盖度时一样选择, 即让乙烯分子的两个 C 原子分别占据短桥位和顶位. 第一步首先让 C_{22} 和 C_{21} 与 C_{11} 和 C_{12} 原子 z 坐标的变化一样; 而 x 和 y 坐标值的变化则数值相同, 但方向相反. 在第一步的基础上, 第二步取消 C 原子镜象对称变化的限制, 即每个 C 原子都独立进行小的位移.

高覆盖度下, C_2H_4 分子吸附在 Ni (110) 表面的几何结构及吸附能见表 2 所示.

按表 2 所列数据, 对于 $c(2 \times 4)$ 有序相, 每个乙烯分子的吸附位置与低覆盖度下单个孤立乙烯分子吸附在 Ni (110) 表面的情况相似, 但 C—C 键长分别为 0.142 nm 和 0.143 nm, 显然比低覆盖度时要短.

在低覆盖度下, 文献 [16] 中的 dis_5 和 dis_6 两种吸附模型都是乙烯在 Ni (110) 表面可能的吸附结构, 因为按照可靠性原则 (R-factor), 用这两种模型模拟计算的调制函数与 SEM PhD 实验的符合程度都很高, 而我们的计算结果显然与后者更为接近. 同样, 在高覆盖度条件下, 我们的计算结果更支持文献 [16] 中的 f_6 , 而非 f_5 吸附模型. SEM PhD 实验没有给出一个 C_2H_4 分子中 CH_2 基团的结构信息, 虽然 H 原子位置对于系统吸附能的计算不敏感, 但在我们的计算仍然可得到这方面的信息. 我们的结果显示 C—H 键长、H—C—H 键角及倾斜角在低覆盖度时与高覆盖度一样. 其中 C—H 键长、H—C—H 键角与气相结构的数值相近^[21], 而 CH_2 基团偏离 C—C 轴平面的倾斜角为 25° .

乙烯分子在低覆盖度下和高覆盖度的吸附能分别为 4.38 和 7.53 eV (每一个乙烯分子为 3.77 eV). 这个结果表明乙烯分子容易在 Ni (110) 表面吸附. 单单依靠 SEM PhD 数据, 不能分辨在低覆盖度下 C_2H_4 的吸附模型是孤立的分子还是 $c(2 \times 4)$ 有序相的成岛结构, 因为有序相成岛结构的模型模拟计算的调制函数与 SEM PhD 实验的符合程度也很高. 我们计算的结果表明: 在 Ni (110) 表面吸附孤立的乙烯分子的吸附能比每个表面元胞中单个乙烯分子的吸附能高得多, 因此, 在 Ni (110) 表面吸附的乙烯呈孤立分子状态更合理. 在 Ni (110) 表面吸附的孤立乙烯分子的 C—C 键长比有序态的分子的长, 所以, 孤立乙烯分子比较容易分解. 这应该是覆盖度在 0.25ML 以下, 吸附在 Ni (110) 表面的乙烯没有以分子形式脱附的原因.

表 1 图 1 的乙烯在 Ni(110)表面吸附的 C 原子位置和吸附能

模型	原子	x/nm	y/nm	z/nm	C—H 键长/nm	H—C—H 键角/ $^\circ$	倾斜角/ $^\circ$	吸附能/eV
本文结果	C ₁	$-a_x/2-0.005$	0.015	0.170	0.110	120	25	4.38
	C ₂	0.030	0.031	0.191				
文献 [6] 中的 dis ₅ 模型	C ₁	$-a_x/2-0.020$	0.000	0.172				
	C ₂	0.036	0.000	0.193				
文献 [6] 中的 dis ₆ 模型	C ₁	$-a_x/2-0.20$	0.015	0.171				
	C ₂	0.033	0.032	0.192				

表 2 图 2 的乙烯在 Ni(110)表面吸附的 C 原子位置和吸附能

模型	原子	x/nm	y/nm	z/nm	C—H 键长/nm	H—C—H 键角/ $^\circ$	倾斜角/ $^\circ$	吸附能/eV
本文结果	C ₁₁	$-a_x/2-0.011$	0.015	0.174	0.110	120	25	7.53
	C ₁₂	0.005	0.027	0.192				
	C ₂₁	-0.021	$a_y+0.026$	0.170				
	C ₂₂	$a_x/2-0.006$	$a_y+0.016$	0.191				
文献 [6] 中 的 f ₅ 模型	C ₁₁	$-a_x/2-0.025$	0.017	0.173				
	C ₁₂	0.001	0.017	0.198				
	C ₂₁	-0.022	0.000	0.172				
	C ₂₂	$a_x/2-0.002$	0.000	0.193				
文献 [6] 中的 f ₆ 模型	C ₁₁	$-a_x/2-0.014$	0.016	0.167				
	C ₁₂	0.004	0.021	0.198				
	C ₂₁	-0.023	$a_y+0.025$	0.191				
	C ₂₂	$a_x/2-0.006$	$a_y+0.018$	0.175				

- [1] Sheppard N and De la Cruz C 1998 *Adv. Catal.* **41** 1
- [2] Bao S, Hofmann Ph, Schindler K M, Fritzsche V, Bradshaw A M, Woodruff D P, Casado C and Asensio M C 1994 *Surf. Sci.* **307**—**309** 722
- [3] Bao S, Hofmann Ph, Schindler K M, Fritzsche V, Bradshaw A M, Woodruff D P, Casado C and Asensio M C 1994 *J. Phys.: Condens. Matter* **6** L93
- [4] Bao S, Hofmann Ph, Schindler K M, Fritzsche V, Bradshaw A M, Woodruff D P, Casado C and Asensio M C 1995 *Surf. Sci.* **323** 19
- [5] Bao S, Hofmann Ph, Schindler K M, Fritzsche V, Bradshaw A M and Woodruff D P 1993 *Surf. Sci.* **291** 295
- [6] Zhuang Y Y *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2101 (in Chinese)[庄友谊等 2000 物理学报 **49** 2101]
- [7] Zhang H J *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 577 (in Chinese)[张寒洁等 2000 物理学报 **49** 577]
- [8] Zhuang Y Y *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1185 (in Chinese)[庄友谊等 2001 物理学报 **50** 1185]
- [9] Zhang J H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1189 (in Chinese)[张建华等 2001 物理学报 **50** 1189]
- [10] Sheppard N and Nguyen N T 1976 *Adv. IR Raman Spectrosc.* **10** 1362
- [11] Demuth J E and Eastman D E 1974 *Phys. Rev. Lett.* **32** 1123
- [12] Strosio J A, Bare S R and Ho W 1984 *Surf. Sci.* **148** 499
- [13] Weinelt M, Huber W, Zebisch P, Steinrück H P, Pabst M and Rosch N 1992 *Surf. Sci.* **271** 539
- [14] Zaera F and Hall R B 1987 *Surf. Sci.* **180** 1
- [15] Zaera F, Fischer D A, Carr R G and Gland J L 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5335
- [16] Gießel T, Terborg R, Schaff O, Lindsay R, Baumgartel P, Hoeff J T, Schindler K M, Bao S, Theobald A, Fernandez V, Bradshaw A M, Chrysostomou D, McCabe T, Lloyd D R, Davis R, Booth N A and Woodruff D P 1999 *Surf. Sci.* **440** 125
- [17] Cao P L, Ellis D E and Freeman A J 1982 *Phys. Rev. B* **25** 2124
- [18] Delley B and Ellis D E 1983 *Phys. Rev. B* **27** 1024
- [19] Lee L Q, Shi D H, Zhou Y J and Cao P L 1995 *J. Phys.: Condens. Matter* **7** 6449
- [20] Lee L Q and Cao P L 1996 *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 3313
- [21] Duncan J L, McKean D C and Mallinson P D 1973 *J. Mol. Spectrosc.* **45** 221

The adsorption geometry of ethylene on the Ni (110) surface^{*}

Li Bo¹⁾ Bao Shi-Ning¹⁾ Zhuang You-Yi²⁾ Cao Pei-Lin¹⁾

¹⁾ (Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

²⁾ (Zhejiang Wenzhou Teachers College, Wenzhou 315000, China)

(Received 26 February 2002; revised manuscript received 24 June 2002)

Abstract

The favourite adsorption site of ethylene on the Ni (110) surface at high and low coverages was investigated by theoretical calculation. In the cluster calculations a partial optimization of adsorbate geometry has been carried out. At low coverage the ethylene molecule occupies approximately the midway between the short-bridge and atop sites. The C—C axes of molecules are almost parallel to the ridges and are offset in the $\langle 110 \rangle$ direction, the angle of C—C axis with respect to the Ni surface plane is about 10° . The C—C bond length is 0.151 nm. At a high coverage (0.5ML), ethylenes form a $c(2 \times 4)$ phase. The local adsorption sites of two ethylene molecules in a surface unit mesh are found to be quite similar to that at low coverage, but the C—C bond lengths are 0.142 nm and 0.142 nm, respectively.

Keywords: ethylene, surface adsorption, geometry structure, DV-X α

PACC: 6820, 8265, 6890

^{*}Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874053), the National High Technology 863-416 project and Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. 100036).