

Ni(111)表面一氧化碳和氢共吸附的 密度泛函理论研究*

赵新新 陶向明† 陈文彬 陈 鑫 尚学府 谭明秋

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2005 年 12 月 8 日收到 2006 年 2 月 7 日收到修改稿)

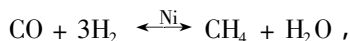
本文用密度泛函理论(DFT)的总能计算研究了一氧化碳和氢原子在 Ni(111)表面上 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 共吸附系统的原子结构和电子态. 结果表明 CO 和 H 原子分别被吸附于两个对角 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 元胞的 hcp 和 fcc 位置. 以氢分子和 CO 分子作为能量参考点, 总吸附能为 2.81 eV, 相应的共吸附表面功函数 ϕ 为 6.28 eV. 计算得到的 C—O, C—Ni 和 H—Ni 的键长分别是 1.19 Å, 1.96 Å 和 1.71 Å, 并且 CO 分子以 C 原子处于 hcp 的谷位与金属衬底原子结合. 衬底 Ni(111) 的最外两层的晶面间距在吸附后的相对变化分别是 +1.6% (Δd_{12}) 和 +0.4% (Δd_{23}). 对于 Ni(111) 表面 CO 和氢原子 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 单吸附结构, 计算结果表明: 在 Ni(111) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ H 表面吸附系统中, fcc 位置吸附的氢原子其能量最低, 吸附高度是 0.90 Å, 而在 Ni(111) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ CO 表面中, hcp 位置吸附的 CO 其能量最低, 吸附高度是 1.33 Å. 在 Ni(111) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ (CO+H) 中每个 CO 和 H 原子之间的相互作用能约为 0.60 eV. 由于 Ni(111) 的存在使得 CO 和 H 原子作用增强, 为更好地理解 Ni(111) 作为催化表面在 Fisher-Tropsch 反应中的作用提供了一定的基础.

关键词: Fisher-Tropsch 反应, 催化作用, Ni(111) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ (CO+H), 共吸附

PACC: 7300, 6820

1. 引 言

甲烷是化学工业里合成其他多种有机物的基本原料. 为了满足对甲烷不断增长的需求, 一般根据 Fisher-Tropsch 反应在催化剂的作用下用 CO 和氢气合成甲烷, 即



此可逆反应是用 Ni 做催化剂的, Ni 在使反应更加容易发生的同时, 可以有效地提高反应速率. 催化过程是从 CO 和 H 在 Ni 表面上的吸附开始的, 所以在原子尺度上了解 CO 和氢气在 Ni 表面吸附结构和吸附之后动态行为可以为有效地控制反应过程提供关键性的理论基础. 近几年来, 人们从实验研究和理论模拟两个方面对 Ni 表面的 CO 和氢气共吸附系统进行了广泛地研究, 得到了许多有益的结果.

金属镍具有面心立方结构, 其(111)面是一个原子密排面. 一般情况下不发生再构, 研究时也相对比较简单, 因而受到广泛地关注. Ito, Umezawa 和

Nakanishi 用 TOF-LEIS 研究氢原子在 Ni(111) 表面 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 的单吸附结构^[1], 发现氢原子不仅可以吸附于 fcc 位置而且也可以吸附于 hcp 位置. 在两个吸附位置上, 氢原子和最表面镍原子的垂直距离大约都在 1.1—1.5 Å 之间. 而 Davis 和 Woodruff 等人的光电电子衍射(PhD)^[2]实验表明, 在低覆盖度情况下, CO 分子在 fcc 和 hcp 两个位置上的吸附是不等价的, 具体表现为 hcp 位置的吸附能量更低更加稳定. 对于 CO 和 H 原子在 Ni(111) 表面 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 共吸附系统一般认为, 与单 CO 和 H 原子吸附系统的主要差别是吸附物 CO 和 H 原子之间的相互作用. 然而 Mitchell 和 Gland 的 HREELS 研究^[3]表明, Ni(111) 表面 CO 的分子振动频率与氢原子的吸附与否关系不大. 由此他们认为, 在混合吸附情况下, CO 分子与 H 原子之间的作用不是很强, 在一定意义上可以把 CO 分子和 H 原子分开考虑. 也就是说可以把共吸附系统看成两个单吸附系统的叠加.

对 CO 和 H 在金属镍表面的共吸附研究不仅局限于实验, 还可以通过计算机对这类系统进行理论

* 国家自然科学基金(批准号:10204018)资助的课题

† E-mail: xmqtan@zju.edu.cn

上的模拟.但由于计算机资源的限制,模拟复杂系统存在着一定的难度,所以现行的模拟对象主要集中在比较简单的吸附结构,如 $p(1 \times 1)$ 和 $p(2 \times 2)$ 之类含有原子数目较少的系统. Braun 和 Steinrück 通过 LEED 实验^[4]以及理论上的 $I-V$ 曲线拟合分析得到 $p(2 \times 2)$ (CO + H) 吸附在 Ni(111) 的最可能结构如图 1 中结构 A 所示. 在此结构中, C—O、C—Ni 和 H—Ni 三者的键长分别是 1.20 Å, 1.91 Å 和 1.73 Å. 对于金属衬底而言,层间距 d_{12} 和 d_{23} 相对于大块固体原子层间距的变化分别是 +2.5% 和 +1.0%.

在用 LEED 实验以及 $I-V$ 曲线模拟分析中,要得到 Ni(111) $p(2 \times 2)$ (CO + H) 的稳定结构,首先找到几个预想的模型,然后计算它们的 R 因子,接着确定它的最可能结构.这种方法并不是非常可靠的,在某些情况下最可能结构不一定是系统的真实结构.为进一步确定此系统真正的吸附结构,我们用第一性原理总能研究 Ni(111) $p(2 \times 2)$ (CO + H) 的各种可能结构,得到的 Ni(111) $p(2 \times 2)$ (CO + H) 的稳定结构和 LEED 实验结果一致.计算结果还表明在最稳定的吸附结构中 CO 和 H 原子之间的相互作用能大约是 0.60 eV,这是与 Mitchell 和 Gland 的结论完全不一样的.这说明 CO 和 H 之间的相互作用在共吸附中是不能忽略的,对吸附位置和催化过程有着重要的作用.

本文给出了密度泛函理论计算的模型和方法;讨论了有关 Ni(111) 表面 CO 与 H 原子共吸附的 PAW 和 CG 模拟的结果,同时也讨论了和现存实验结果之间的关系.

2. 计算方法

我们的密度泛函总能计算是在 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 提出的广义梯度近似 GGA^[5] (PBE96) 下进行的,使用了维也纳从头计算程序包^[6] (Vienna ab initio simulation package, VASP). 这是一个以平面波展开为基的第一性原理密度泛函计算代码,本次计算使用了 VASP 版本^[7] 的 PAW 势^[8]. 在表面模型的构造上,使用广泛应用于各种表面计算的 slab 模型^[9-11]. 用 z 方向的周期性片层结构来模拟周期为 $p(2 \times 2)$ 的 Ni(111) 表面. 片层之间的真空距离大于 10 Å, 从而可以忽略不同片层间的相互作用. 衬底 slab 选用了六层镍原子来模拟,固定底下三个原子层,提供一个镍固体环境. 顶部的三层原子是弛豫

的. 衬底的顶部是一个用于模拟计算的理想表面. 在本次计算中,镍的晶体结构常参数是用上述 VASP 代码进行优化得到的,其结果为 $a = 3.51 \text{ \AA}$. 对于清洁 Ni(111) 面的结构弛豫的计算,系采用 $p(1 \times 1)$ 的表面超元胞.

在计算中,在整个二维布里渊区内用 Monkhorst-Pack 方案^[12] 自动产生 21 个不可约的 k 点. 同时我们选用特殊的 Γ 点为中心的 k 空间网格结构,这样有利于六角结构的计算收敛性和稳定性. 在以 $p(2 \times 2)$ 为原胞的二维布里渊空间里用一套 $8 \times 8 \times 1\Gamma$ 中心网格划分整个 k 空间. 在平面波的截止能大于 400.0 eV 的情况下,不同用数量 k 点网格化得到的系统总能之差小于 0.001 eV. 平衡原子位置的搜索使用了 Helleman-Feymann 力的共扼梯度 (CG) 算法^[13], 总能量的自洽收敛判据优于 10^{-4} eV, 原子结构优化计算中用到的力的收敛判据优于 10^{-4} eV/nm.

3. 结果和讨论

3.1. 清洁 Ni(111) 的表面性质

Ni(111) 的清洁表面在一般条件下只有弛豫,不发生再构,即表面层及其附近的原子只在垂直于表面的方向上移动. 通过 CG 算法的结构优化计算得到的平衡表面的构型如下:最表面原子层向内略有收缩,幅度大致是大块晶体中镍原子层间距离的 -0.59%, 然而次表面层原子相对位移只有 +0.16%. 这表明在 Ni(111) 表面的弛豫是很小的,这与此表面是一个密排面有很大的关系. 理论和实验上^[14-16] 关于清洁 Ni(111) 的弛豫结构如表 1 所示,可以发现关于第一层原子的弛豫本文的结果与最新的 LEED 实验是符合的. 而关于第二层原子,两者得到的结果是完全不一样的. LEED 的实验误差和它得到的结果在数值上处于同一个量级,所以可以说对于第二层原子的垂直距离理论计算结果更加可信一些. 不过无论是哪个结果都一致地认为在 Ni(111) 的弛豫几乎可以忽略. 有关能量的结果也说明了这一点:弛豫和非弛豫 Ni(111) 表面每个原子的能量差小于 20 meV,说明由于弛豫而引起的总能改变是微不足道的.

为计算弛豫清洁表面的表面能,首先要计算固体中每个镍原子的总能 E_{bulk} , 其次还要计算弛豫

表 1 图 1 中结构 A 衬底以及清洁 Ni(111) 表面层间距理论和实验结果的比较

	Ni(111) _{p(2×2)} (CO+H)		Clean Ni(111) surface			
	This work	LEED ^(d)	This work	LEED ^(a)	LEED ^(b)	LEED ^(c)
($\Delta d_{12}/d_0$) %	+1.6	+2.5	-0.59	-0.70	0.0±1.0	1.2±1.2
($\Delta d_{23}/d_0$) %	+0.4	+1.0	+0.16	-0.84	0.0	0.0

注: d_{ij} 分别是第 i 层和层 j 的层间距, d_0 是固体中的层间距. 数据 (a)(b)(c)(d) 分别引自文献 [14][23][24][4].

和非弛豫表面的总能 E_{relaxed} 和 $E_{\text{unrelaxed}}$. 在前面计算的基础上, 一般可以根据下式计算清洁镍(111) 表面的表面能:

$$\sigma = \frac{1}{A} \left\{ E_{\text{relaxed}} - \frac{1}{2} (E_{\text{unrelaxed}} + NE_{\text{bulk}}) \right\},$$

其中 N 表示计算模型中的镍原子数, A 是每个表面原胞的面积. 在本次计算中 $N = 6$. 最近有关该系统的理论和实验表面能数据列于表格 2. VASP(PAW) 计算得到清洁 Ni(111) 表面的表面能为 1.91 J/m^2 , 比 TB-LMTO 方法得到的结果^[17] 小 0.78 J/m^2 , 比实验结果^[18] 小 0.54 J/m^2 . 结果上的差别主要是由以下原因引起的: 首先本文的结果没有考虑自旋极化, 这和真实情况有一定的差距, 其次是实验上存在的客观误差, 最后本文的模拟算法比紧束缚的算法更加优越, 模拟结果更可信. 为了进一步说明问题, 在此基础上我们还计算了此表面的功函数. 从表 2 可以看到, PAW 的计算结果 (5.23 eV) 与 PE^[19] 和 PED^[20] 两实验的结果非常接近, 分别比两实验结果小 0.12 eV 和 0.19 eV . 根据对理论计算和实验两者的比较, 可以说 VASP 的 PAW 方法模拟 Ni 表面系统是确实可行的, 所得结果也是准确可信的.

表 2 Ni(111)_{p(1×1)} 清洁表面功函数 Φ 和表面能 σ 的实验和理论数据比较

	This work	TB-LMTO ^(a)	PE ^(b)	PED ^(c)
Φ/eV	5.23	5.70	5.35	5.42
$\sigma(\text{J/m}^2)$	1.91	2.69	2.45*	

注: 数据 (a)(b)(c) 分别引自文献 [17][19][20], 数据“*”来自文献 [18].

3.2 Ni(111)_{p(2×2)}(CO+H) 共吸附系统的密度泛函总能

在讨论 PAW 对镍表面第一性原理模拟的适用性之后, 在把 PAW 方法应用于研究 CO 和 H 共吸附在 Ni(111) 表面的几何结构之前, 先简要回顾一下已报道的实验和理论研究结果. 对于 Ni(111)_{p(2×}

2)(CO+H) 的研究主要是从单吸附系统开始的. 我们也已知道, 在一般的 fcc 固体的(111) 表面上主要有三种高对称的吸附位置: 顶(atop), 桥位(bridge) 和谷位(hollow). Ni(111) 方向上原子是按照 ABCABC... 的顺序排列的, 所以它的谷位就有两种, 一种是在第二层最表面的顶部名为 hcp, 而另一种是在第三层的顶部叫做 fcc. 有关的理论计算结果表明: 在 Ni(111)_{p(2×2)}CO 系统中, CO 分子主要吸附于 hcp 位置, hcp 和 fcc 两个吸附位置的吸附能差在 30 meV 左右^[21]. 在 Ni(111)_{p(2×2)}H 系统中, 氢原子则通常被吸附于 fcc 和 hcp 位置, 在这两个吸附位上的吸附能也非常接近. 密度泛函计算结果表明能差为 11 meV ^[22], fcc 位置的吸附更加稳定一些. 虽然 Ni(111)_{p(2×2)}(CO+H) 共吸附的原子结构是很复杂的, 但是根据上面实验和理论得到对 CO 和 H 原子吸附位置的限制条件, 可以得到此共吸附系统六种可能的吸附结构(如图 1 以及表 3 所示). 图中前面三种模型是最近 LEED 实验中发现的具有最小 R 因子的三种可能的 Ni(111)_{p(2×2)}(CO+H) 共吸附原子结构, 在这三种可能结构中, CO 分子吸附都于 hcp 位, H 原子除结构 C 外则都吸附于 fcc 位. Braun 等^[14] 根据 LEED 实验的 R 因子断言, 结构(A) 是 Ni(111)_{p(2×2)}(CO+H) 共吸附系统的最可能结构, 具有最小的 R 因子 ($R = 0.237$). 同时为了研究 H 原子和 CO 分子之间的相互作用对吸附结构的影响, 我们还引入了 D, E 和 F 三个结构. 在结构 C 中, CO 分子和 H 原子分别被吸附于 $p(2×2)$ 大格子中两个对角的 $p(1×1)$ 元胞内的 hcp 位置, 而结构 D 中则吸附于两个相邻的 $p(1×1)$ 元胞内的 hcp 位置; 在结构 A 中, CO 分子和 H 原子分别吸附于 $p(2×2)$ 大格子中两个对角的 $p(1×1)$ 元胞内的 hcp 和 fcc 位置, 而把结构 A 中 CO 分子和 H 原子的位置互换即为结构 F; 在结构 B 中, CO 分子和 H 原子分别吸附于 $p(2×2)$ 大格子中同一个 $p(1×1)$ 元胞内的 hcp 和 fcc 位置, 而把结构 B 中 CO 分子和 H 原子的位置互换即为结构 E.

表 3 在图 1 各可能结构中吸附物的位置和相应的吸附能

吸附位型	A	B	C	D	E	F
吸附能/eV	2.84	2.33	2.63	2.42	2.13	2.67
CO 的吸附位置	hcp	hcp	hcp	hcp	fcc	fcc
H 原子的吸附位置	fcc	fcc	hcp	hcp	hcp	hcp
两吸附位置之间的关系	P	O	N	P	O	P
两分子的水平距离/Å	2.87	2.02	2.50	2.45	2.02	2.87

注：“P”表示 CO 和 H 分别吸附于 $\mu(2 \times 2)$ 大格子中两个对角的 $\mu(1 \times 1)$ 元胞内；“N”表示两者吸附于相邻的两个 $\mu(1 \times 1)$ 元胞内，而“O”则表示两者吸附在同一个 $\mu(1 \times 1)$ 元胞内。

下面我们从吸附能的角度来讨论该表面 CO 和 H 原子 $\mu(2 \times 2)$ 共吸附系统六种可能的原子结构。根据下式计算图 1 中各表面吸附原子结构模型的吸附能：

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{relaxed}} + E_{\text{CO}} + \frac{1}{2} E_{\text{H}_2} - E_{\text{Ni}(111)-\mu(2 \times 2)-\text{CO}+\text{H}},$$

式中 E_{CO} 和 E_{H_2} 分别是孤立 CO 分子和 H 分子的总能量， $E_{\text{Ni}(111)-\mu(2 \times 2)-\text{CO}+\text{H}}$ 是 $\text{Ni}(111)\mu(2 \times 2)(\text{CO}+\text{H})$ 共吸附系统的总能量。六种结构的吸附能如表 3 所示。分析结果可知六种结构按吸附能从高到低排列依次为 A、F、C、D、B 和 E。结构 A 的吸附能是最大，为 2.84 eV。结构 C 次之（~2.67 eV），结构 F 的 E_{ads} 为 2.63 eV。不难看出，这三种共吸附结构的能量是比较接近的，吸附能量差小于 0.21 eV。而其他结构的吸附能和结构 A 的吸附能差大于 0.42 eV，可以说其他结构（D、B 和 E）是不能稳定存在的。单纯地从吸附能上看，在绝对零度下，能量最低的 A、C、F 三种结构应该是 $\text{Ni}(111)\mu(2 \times 2)(\text{CO}+\text{H})$ 的稳定结构，其中结构 A 是 $\text{Ni}(111)\mu(2 \times 2)(\text{CO}+\text{H})$ 最稳定的吸附结构，具有最大的吸附能 2.84 eV。在有限温度下， $\text{Ni}(111)\mu(2 \times 2)(\text{CO}+\text{H})$ 混合吸附系统很可能是一种三类结构并存的状态。三种结构如要相互转化必须克服一定的能量势垒。

为了粗略地讨论吸附物质的相互作用，根据 CO 和 H 原子吸附位置所在 $\mu(1 \times 1)$ 格子位置的不同，可以把六种结构分成三组：A 和 F；C 和 D；B 和 E。第一组 CO 和 H 原子分别吸附于对角的 $\mu(1 \times 1)$ 元胞内，两吸附物的距离最远（~2.87 Å）；第二组 CO 和 H 原子分别吸附于邻位或者对角的 $\mu(1 \times 1)$ 元胞内，两吸附物的距离次之（2.45—2.50 Å）；第三组 CO 和 H 原子吸附于同一 $\mu(1 \times 1)$ 元胞内，两吸附物的距离最近（~2.02 Å）。对照各结构的能量，可以发现三组结构中随着 CO 分子和 H 原子的距离依次

减小，吸附能减小，系统趋于不稳定。也就是说在稳定的 $\text{Ni}(111)\mu(2 \times 2)(\text{CO}+\text{H})$ 吸附结构中，吸附物趋于分散。根据前面对六种结构吸附量的计算，接下来讨论一下 CO 和 H 原子吸附位置对吸附能的影响。关于 CO 分子的吸附位置，在除结构 F 以外吸附能最高的可能结构中，CO 分子都吸附于 hcp 位置。而在各吸附能最高的结构中，H 原子在 fcc 和 hcp 两位置的吸附都是存在的。在 $\text{Ni}(111)$ 表面各稳定结构中，CO 和 H 原子对 hcp 和 fcc 两个吸附位置的不同选择与它们在两个位置的吸附能差不无关系。由上面的讨论，可以看到决定 CO 分子和 H 原子在 $\text{Ni}(111)\mu(2 \times 2)$ 吸附结构的因素主要有两个：一是 CO 分子和 H 原子的距离，二是 CO 分子和 H 原子在 $\text{Ni}(111)$ 表面的具体吸附位置（是 hcp 还是 fcc）。

下面讨论最稳定结构 A（如表 4 所示），在此结构中 $\text{Ni}(111)$ 衬底的最表面层原子和次表面层之间的垂直距离 $d_{12} = 2.06 \text{ \AA}$ ，相对于固体大约膨胀了 0.03 Å 或 1.6%， $d_{23} = 2.03 \text{ \AA}$ 相对于相应清洁表面变化不大。计算结果表明最表面层原子间的最大垂直起伏达到了 0.16 Å，很明显如此大的起伏是由吸附物对衬底的作用造成的；次外层起伏为 0.01 Å，和 d_{23} 的比值约为 0.4%，可以认为次外层上的原子处于同一平面内。H 原子到最表面层镍原子的平均垂直距离是 0.93 Å，H—Ni 键键长等于 1.71 Å，比 LEED 实验观察到的小 0.02 Å。碳原子到最表面层镍原子的平均垂直距离是 1.33 Å，C—Ni 键键长等于 1.96 Å，相应的 LEED 数据为 1.91 Å。变化最小的是 O—C 键键长，本文的值为 1.19 Å，而 LEED 为 1.20 Å。总而言之，在几何结构上理论值和实验数据是一致的。最后我们计算得到此共吸附表面的功函数 φ 为 6.28 eV，比清洁的 $\text{Ni}(111)$ 表面的 φ 高出许多（~1.05 eV），说明吸附对于表面的电子结构和电势能的改变比较明显。如果考虑到被吸附 CO 和 H 原子的位置比较高（距离最表面层约为 1.3 Å）以及功函数的定义，这个计算结果从物理上是不难理解的。

为了研究此结构中 CO 和 H 原子之间的相互作用，我们由 VASP 计算得到：在表面覆盖度为 0.25 ML 时，CO 在 $\text{Ni}(111)$ 表面 hcp 位置的吸附能为 1.56 eV，比实验得到的值 1.30 eV 略大少许，而类似地氢原子在此表面 fcc 的吸附能则为 0.67 eV，也略大于相应的实验值 0.49 eV。在数值上对 CO 和 H 单独吸附情况下的吸附能求和，再与结构 A 的吸附能比

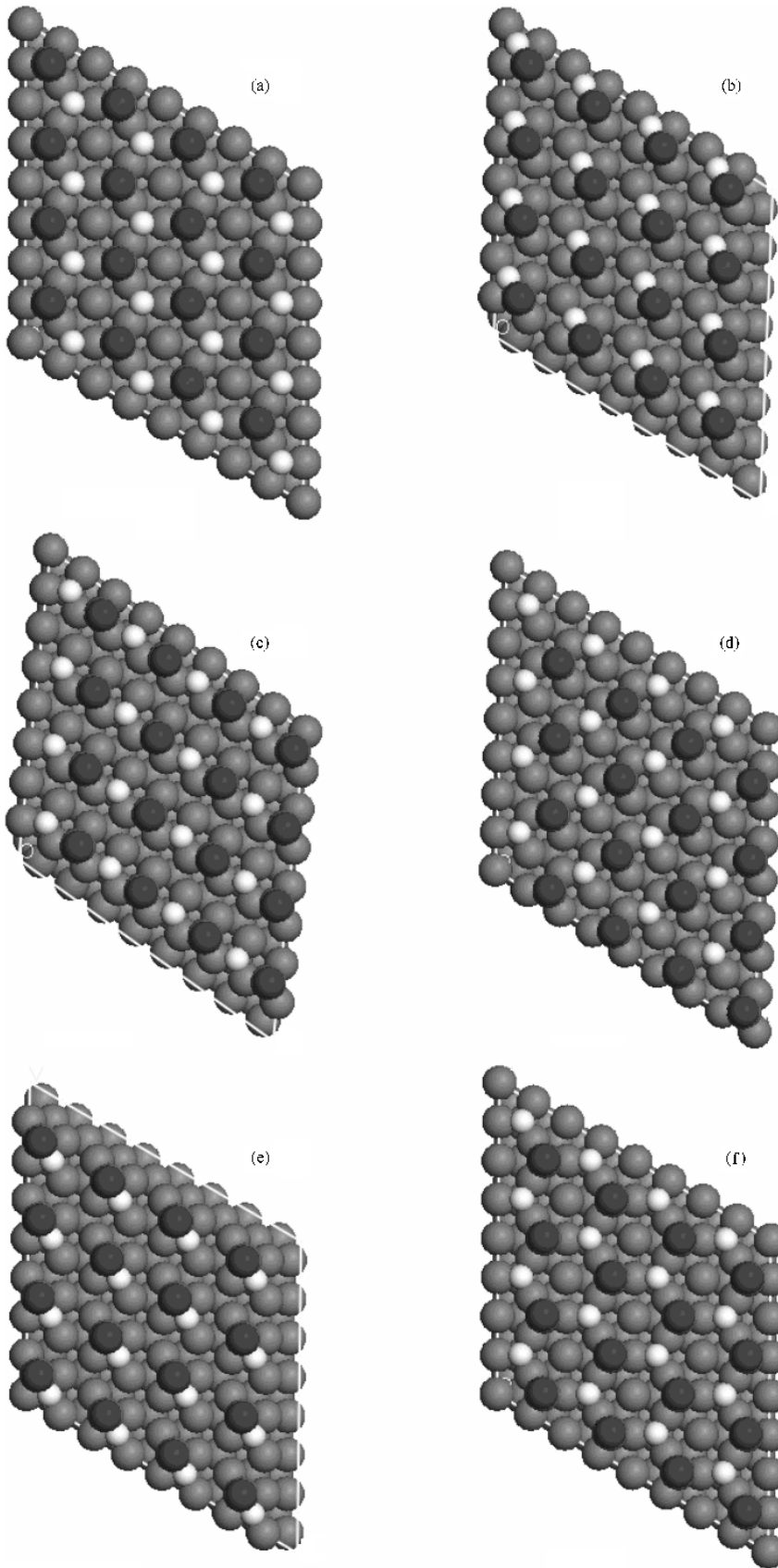


图1 N(111)₁(2×2)(CO+H)共吸附系统的可能结构(白色球表示氢原子,黑色球的表示垂直于衬底的CO分子,其余为衬底原子)

表 4 结构 A 和 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ 表面 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ 单吸附系统中
原子间的垂直距离和键长(Å)

	$\sqrt{3}\sqrt{3}$ ($\text{CO} + \text{H}$)		$\sqrt{3}\sqrt{3}$ 单吸附系统
	LEED	This work	This work
$z_{\text{Ni}-\text{C}}$	1.26	1.33	1.33
$z_{\text{Ni}-\text{H}}$	0.96	0.86	0.90
$d_{\text{Ni}-\text{C}}$	1.91	1.96	
$d_{\text{C}-\text{O}}$	1.20	1.19	
$d_{\text{Ni}-\text{H}}$	1.73	1.71	

注: z_{ij} 和 d_{ij} 分别表示垂直距离和键长

较, 得到 0.60 eV 的差值. 这说明在共吸附情况下, CO 和 H 原子在 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ 表面上的相互吸引能应该与 0.60 eV 处于同一数量级上. 因此, CO 和 H 原子的相互吸引的作用是不能忽略的, 所以也不能把这个共吸附系统单纯地看成两个单吸附系统的简单叠加. 值得注意的是: 在结构的讨论中认为稳定结构的 CO 和 H 原子趋于分散, 两者之间的作用似乎应该是排斥的, 而在能量的计算上却得到 CO 和 H 原子两者存在吸引作用. 我们认为这并不矛盾, 因为 CO 和 H 原子的相互吸引作用主要是通过衬底这个媒介而产生的, 与实际的空间距离关系不大. 比较表 4 中的各个结构可以发现: 在 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ H 表面吸附系统中, fcc 位置的氢原子到最表面镍原子层的垂直距离是 0.90Å, 与共吸附的 $d_{\text{H-Ni}}$ (~0.93Å) 相比没有明显的变化; 同样在 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ CO 系统中, hcp 吸附时 CO 中的碳原子到最表面层镍原子的垂直距离是 1.33Å, 与 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ (CO + H) 共吸附结构的结果一致. 根据 CO 和 H 原子在 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ 面共吸附与各自在 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ 面上的单吸附系统吸附物几何结构上的一致性, 可以一定程度上解释 Mitchell 等^[3]的 HREELS 研究得到的结论: 和单 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ 吸附相比, 与 H 原子形成 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ 共吸附结构的 CO 的分子振动频率不变.

4. 结 论

$\sqrt{3}\sqrt{3}$ 表面 H 原子和 CO $\sqrt{3}\sqrt{3}$ 共吸附密度泛函总能计算表明: 图 1 中结构 A, C, F 是此共吸附系统的可能结构, CO 和 H 原子的距离以及 CO 和 H 原子在 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ 表面的具体吸附位置(是 hcp 还是 fcc)是决定结构稳定性的关键因素. 在稳定结构中, 吸附物趋于分散, CO 吸附于 hcp 位置. 结构 A 具有最大的吸附能, 是最稳定的. 在结构 A 中, CO 分子和氢原子分别吸附于 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ 大格子中两个对角的 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ 元胞内的 hcp 和 fcc 位置. CO 和 H 原子的共吸附能为 2.81 eV. 此共吸附表面的功函数 ϕ 为 6.28 eV, 比清洁的 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ 表面的 ϕ 高出 1.05 eV. C—O, C—Ni 和 H—Ni 的键长分别是 1.19Å, 1.96Å 和 1.71Å, 与 LEED 实验符合得很好. 基底的层间距 d_{12} 和 d_{23} 相对与晶体分别膨胀了 +1.6% 和 +0.4%. 最后为了考察共吸附表面 CO 和 H 原子之间的相互作用, 我们用 VASP 对 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ 表面 CO 和氢原子的单吸附结构进行优化计算. 计算结果表明: 在 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ H 表面吸附系统中, fcc 位置的 H 原子到最表面层镍原子的垂直距离是 0.90Å; 在 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ CO 系统中, hcp 位置的吸附 CO 中的碳原子到最表面层镍原子的垂直距离是 1.33Å. 同时考察吸附能量得到每个 CO 分子和 H 原子之间的相互吸引能约为 0.60 eV. 由上面我们可以看到本文主要研究的是 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ (CO + H) 共吸附系统的静态最稳定结构, 然而这对于了解 CO 和氢气合成甲烷的过程是远远不够的, 接下来的工作主要关于以下两点: 第一点进一步了解 $\sqrt{3}\sqrt{3}$ (CO + H) 共吸附系统是各种可能结构之间的相互关系以及 H 原子在反应中的动力学扩散过程, 从而对合成甲烷反应有更深一步的了解. 第二点研究 CO 和 H 原子共吸附在 Ni 其它 Miller 指数表面的性质, 比较各种表面的共同点和差异.

- [1] Ito T, Umezawa K, Nakanishi S, 1999 *Appl. Surf. Sci.* **147** 146
 [2] Davis R, Woodruff D P, Hofmann P, Schaff O, Fernandez V, Schindler K M, Fritzsche V, Bradshaw A M, 1996 *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 1367
 [3] Mitchell G E, Gland J L 1983 *Surf. Sci.* **131** 167

- [4] Braun W, Steinrück H P, Held G, 2005 *Surf. Sci.* **574** 193
 [5] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M, 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
 [6] Kresse G, Furthmüller J, 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
 Kresse G, Furthmüller J, 1996 *Phys. Rev. B* **55** 11196

- [7] Kresse G , Joubert J , 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [8] Blöchl P E , 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [9] Tao X M , Tan M Q , Xu X J , Cai J Q , Chen W B , Zhao X X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3858 (in Chinese) [陶向明、谭明秋、徐小军、蔡建秋、陈文斌、赵新新 2004 物理学报 **53** 3858]
- [10] Cai J Q , Tao X M , Chen W B , Zhao X X , Tan M Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5350 (in Chinese) [蔡建秋、陶向明、陈文斌、赵新新、谭明秋 2005 物理学报 **54** 5350]
- [11] Zhao X X , Tao X M , Chen W B , Cai J Q , Tan M Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5849 (in Chinese) [赵新新、陶向明、陈文斌、蔡建秋、谭明秋 2005 物理学报 **54** 5849]
- [12] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [13] Payne M C , Teter M P , Allan D C , Arias A , Joannopoulos J D , 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [14] Braun W , Steinrück H P , Held G , 2005 *Surf. Sci.* **575** 343
- [15] Narusawa T , Gibson W M , Tornqvist E. 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 417
- [16] Demuth J E , Marcus P M , Jepsen D W 1975 *Phys. Rev. B* **11** 1460
- [17] Aldén M , Mirbt S , Skriver H L , Rosengaard N M , Johansson B , 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6303
- [18] de Boer F R , Room R , Matten W C M , Meidema A R , Niessen A K 1988 *Cohesion in Metals* , edited by F. R. de Boer and D. G. Pettifor (North-Holland , Amsterdam , 1988) Vol. I , p 676
- [19] Michaelson H B 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 4729
- [20] Callcott T A , Mac Rae A U 1968 *Phys. Rev.* **178** 966
- [21] Eichler A 2003 *Surf. Sci.* **526** 332
- [22] Kresse G , Hafner J , 2000 *Surf. Sci.* , **459** 287
- [23] Narusawa T , Gibson W M , Tornqvist E , 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 417
- [24] Demuth J E , Marcus P M , Jepsen D W , 1975 *Phys. Rev. B* **11** 1460

Density-functional theory calculations for the carbon-monoxide and hydrogen co-adsorbed on $\text{N}(\text{111})$ surface *

Zhao Xin-Xin Tao Xiang-Ming[†] Chen Wen-Bin Chen Xin Shang Xue-Fu Tan Ming-Qiu

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

(Received 8 December 2005 ; revised manuscript received 7 February 2006)

Abstract

In this article a first-principles total energy calculation of the atomic geometry and electronic structure of carbon-monoxide and hydrogen co-adsorbed on $\text{N}(\text{111})\sqrt{2\times 2}$ surface at a coverage of 0.25 ML is reported. The optimized atomic geometry is in good agreement with the most recently reported LEED experiment on $\text{N}(\text{111})\sqrt{2\times 2}(\text{CO} + \text{H})$ co-adsorbed system. The carbon-monoxide is predicted to be adsorbed on the hcp site while hydrogen atom occupies the fcc site , and both adsorbates locate on opposite $\sqrt{1\times 1}$ cells within a $\sqrt{2\times 2}$ supercell. The adsorption energy of CO and H in this configuration is 2.81 eV with respect to the CO and H_2 molecule and the surface work function is calculated to be 6.28 eV in comparison with 5.23 eV of clean $\text{N}(\text{111})$ surface. The bond lengths of C—O , C—Ni , and H—Ni are estimated to be 1.19 Å , 1.96 Å , and 1.71 Å , respectively , and the substrate interlayer distance variations , Δd_{12} and Δd_{23} , are calculated to be + 1.6% and + 0.4% , respectively. The chemisorptions of CO and H atom on the $\text{N}(\text{111})\sqrt{2\times 2}$ surface were calculated in the same way and the adsorption heights of CO and H were evaluated to be 1.33 Å and 0.90 Å , respectively. The interaction energy between CO and H in the best fit geometry of $\text{N}(\text{111})\sqrt{2\times 2}(\text{CO} + \text{H})$ system is about 0.60 eV , which could be taken as the essential factor for the realization of Fisher-Tropsch reaction.

Keywords : Fisher-Tropsch reaction , catalysis , $\text{N}(\text{111})\sqrt{2\times 2}(\text{CO} + \text{H})$, co-adsorption

PACC : 7300 , 6820

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10204018)

[†] E-mail : mqtan@zju.edu.cn