

fcc 结构过渡金属(100)表面上杂质 与吸附原子的相互作用

范希庆 申三国 张德萱

(郑州大学物理系)

1988年2月4日收到

用Allan^[3]的晶体表面模型,导出了紧束缚固体 fcc(100) 表面格林函数的解析表达式. 用格林函数方法,讨论了 fcc(100) 表面上原子的化学吸附能以及替代杂质与吸附原子相互作用的一般性质. 定性地预言了 Ni, Pd, Pt(100) 表面上过渡金属杂质对吸附 H, O 影响的趋势.

一、引 言

过渡金属表面上的杂质对反应和催化的影响,始终是表面物理的一个重要课题. 近来, Zhang 和 Liu^[1] 在 Einstein 和 Schrieffer^[2] 的简单立方体表面模型的基础上,研究了过渡金属表面上的替代杂质与吸附原子的相互作用,得到的定性结论,不论在技术应用上或是物理解释上都是很有意义的. 众所周知,所有过渡金属都不具有简单立方体结构,所以这个表面模型有些过于简化. 实验表明,过渡金属表面上的化学吸附键的形成受表面局部环境的控制. 因此,考虑金属表面的真实结构是很有必要的. 本文的目的一是将文献[1,2]的理论方法推广到 fcc 结构,并将所得的结果同他们的加以比较;二是考虑过渡金属原子作为 Ni, Pd, Pt 金属(100)表面的替代杂质,对 H, O 原子吸附热的影响趋势.

二、(100)表面的格林函数

对表面格林函数的描述,仿照 Allan^[3] 的方法,将半无限晶体的哈密顿量写为

$$H^s = \mathcal{H} + V^s. \quad (1)$$

式中 $\mathcal{H}$ 为无限的完整晶体哈密顿量, V^s 为表面微扰势. $\mathcal{H}$, H^s 的格林函数定义为

$$\mathcal{G} = \frac{1}{E - \mathcal{H} + i\delta}, \quad (2)$$

$$G^s = \frac{1}{E - H^s + i\delta}. \quad (3)$$

Dyson 方程给出

$$G^s = (1 - \mathcal{G}V^s)^{-1}\mathcal{G}. \quad (4)$$

V^s 从 $\mathcal{H}$ 的谱中感应的局域态的能级由下式确定:

$$D^s(E) = \text{Re}[\det(1 - \mathcal{G}V^s)] = 0. \quad (5)$$

把完整晶体的 d 带当作非简并的, 用紧束缚最近邻的 s 带来描述. 采用这样简化的能带仍保留着 d 带的基本性质, 尤其是对计算仅依赖于态密度积分的物理量是一种合理的简化. 于是, fcc 结构晶体的能带可写为

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= W(\mathbf{k}_{\parallel}) + 2T(\mathbf{k}_{\parallel}) \cos(\mathbf{k}_{\perp}d), \\ W(\mathbf{k}_{\parallel}) &= -4\gamma \cos \frac{1}{2} k_y a \cdot \cos \frac{1}{2} k_x a, \\ T(\mathbf{k}_{\parallel}) &= -4\gamma \left(\cos \frac{1}{2} k_y a + \cos \frac{1}{2} k_x a \right). \end{aligned} \quad (6)$$

式中 $\mathbf{k}_{\parallel}$, $\mathbf{k}_{\perp}$ 分别表示平行和垂直(100)表面的波矢, $d = |\mathbf{R}_x - \mathbf{R}_{x'}|/n$, 为面间距(n 为整数); γ 为紧束缚近似的转移矩阵元, 能带宽度 $w_b = 16\gamma$.

在 Wannier-Bloch 混合表象中, 完整晶体哈密顿量 $\mathcal{H}$ 的格林函数的解析表达式为

$$\mathcal{G}(n, \mathbf{k}_{\parallel}) = \frac{i}{\mu} \left(\frac{\omega + i\mu}{2T(\mathbf{k}_{\parallel})} \right)^n. \quad (7)$$

式中

$$\begin{aligned} \omega &= E - W(\mathbf{k}_{\parallel}) \\ \mu &= \begin{cases} [4T^2(\mathbf{k}_{\parallel}) - \omega^2]^{1/2} & \text{当 } 4T^2(\mathbf{k}_{\parallel}) > \omega^2, \\ i\text{sign}(\omega)(\omega^2 - 4T^2(\mathbf{k}_{\parallel}))^{1/2} & \text{当 } 4T^2(\mathbf{k}_{\parallel}) < \omega^2. \end{cases} \end{aligned} \quad (8)$$

利用(4)式求得 fcc 结构的晶体(100)表面的格林函数为

$$G^s(0, \mathbf{k}_{\parallel}) = \frac{2i}{\mu + i(\omega - 2U_0)}. \quad (9)$$

式中 U_0 为自洽表面势. 为了简化, 在我们的模型中, 令 $U_0 = 0$. G^s 在表面格点位置表象的矩阵元

$$\begin{aligned} G_{\lambda\eta}^s(E) &= \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{\mathbf{k}_{\parallel}} G^s(0, \mathbf{k}_{\parallel}) e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot (\mathbf{R}_{\lambda} - \mathbf{R}_{\eta})} \\ &= \frac{a^2}{2\pi^2} \int_0^{2\pi/a} \int_0^{2\pi/a - k_y} G^s(0, \mathbf{k}_{\parallel}) e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot (\mathbf{R}_{\lambda} - \mathbf{R}_{\eta})} dk_x dk_y. \end{aligned} \quad (10)$$

式中 $\mathbf{R}_{\lambda}$, $\mathbf{R}_{\eta}$ 为表面格点 λ 和 η 的位矢. 我们根据(10)式数值, 算出了(100)表面的对顶格林函数的实部和虚部随能量 E 的变化曲线, 见图 1. 所用的能量单位是紧束缚近似的自然单位, 即 2γ . 在图 1 中, 能带底为 -6 , 能带顶为 2 .

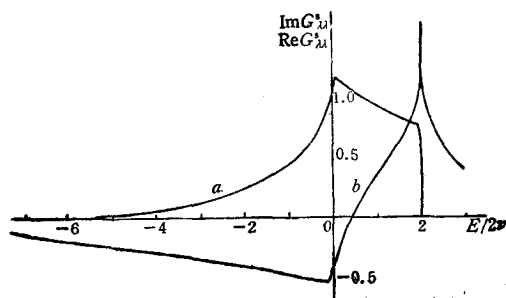


图 1 fcc(100) 表面格林函数的虚部(曲线 a)和实部(曲线 b)

将本文的图 1 与文献[2]的图 3 相比较可知,对表面结构的描述不同,引起表面格林函数有很大的区别:(1) fcc 表面的格林函数不再具有简单立方体表面格林函数的对称性,即 $G^s(E) \neq -G^s(E)$; (2) 前者的虚部分布偏重在带顶附近,而后者的对零点的分布是对称的; (3) 前者的实部零点在能带内的 0.35 附近,而后者在能带中心(文献[2]中未画出); (4) 前者的轮廓反应了真实的 fcc 表面格林函数的主要特征. 由此推知,我们在下面计算的化学吸附能以及吸附原子与杂质的相互作用能都会同文献[1]和[2]的结果有区别;同时也可以肯定,我们的数值结果会更合理些.

三、化学吸附能

清洁表面上吸附单个原子的体系,其哈密顿量为

$$\begin{aligned} H^{sa} &= H_0 + V^a, \\ H_0 &= H^s + H^a. \end{aligned} \quad (11)$$

式中 H^a 为自由吸附原子的哈密顿量. 我们用单一的有效态 $|a\rangle$ 描述吸附原子轨道,其能量用 $\varepsilon_a = -(I + A)/2$ 来估算(I 为电离能, A 为亲和势),则 $H^a = \varepsilon_a |a\rangle\langle a|$. V^a 为吸附原子与表面上第 λ 个原子的相互作用势,表示为

$$V^a = V(|\lambda\rangle\langle a| + |a\rangle\langle \lambda|). \quad (12)$$

常数 V 为吸附原子和表面的 λ 格点原子之间的转移矩阵元,它描述两者的有效轨道之间的重叠程度.

定义 H_0 和 H^{sa} 的格林函数分别为

$$\begin{aligned} G^0 &= \frac{1}{E - H^0 + i\delta}, \\ G &= \frac{1}{E - H + i\delta}. \end{aligned} \quad (13)$$

G 与 G^0 的关系为

$$G = G^0 + G^0 V^a G = (1 - G^0 V^a)^{-1} G^0. \quad (14)$$

吸附原子引起表面态密度的变化为

$$\Delta\rho = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{d}{dE} \ln [\det(1 - G^0 V^a)]. \quad (15)$$

于是,化学吸附能

$$\begin{aligned} \Delta E^{sa} &= -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} E \Delta\rho dE \\ &= -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im} \ln \left(1 - \frac{V^2 G_{aa}^s}{E - \varepsilon_a + i\delta} \right) dE. \end{aligned} \quad (16a)$$

把 V^a 从 H^s 谱中感应出态(E^{sa})的贡献单独考虑,有

$$\Delta E^{sa} = 2(E^{sa} - E_0) - \frac{2}{\pi} \int_{E_0}^{E_F} \text{Im} \ln \left(1 - \frac{V^2 G_{aa}^s}{E - \varepsilon_a + i\delta} \right) dE. \quad (16b)$$

式中 E_0 为能带底. 能带下面不存在分离态,取 $E^{sa} = E_0$, E^{sa} 在能带外的位置由下式确定:

$$D^a(E) = E - \varepsilon_a - V^2 G_{aa}^i(E) = 0. \quad (17)$$

在吸附原子的有效轨道 $|a\rangle$ 上,取 $G[(14)式]$ 的矩阵元,可得

$$G_{aa} = \frac{1}{E - \varepsilon_a - V^2 G_{aa}^i}. \quad (18)$$

吸附原子的态密度为

$$\begin{aligned} \rho_a(E) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{aa} \\ &= -\frac{1}{\pi} \frac{V^2 \text{Im} G_{aa}^i}{[E - \varepsilon_a - V^2 \text{Re} G_{aa}^i]^2 + [V^2 \text{Im} G_{aa}^i]^2} \end{aligned} \quad (19)$$

下面根据(16b), (17)和(19)式,讨论化学吸附的一些性质.

1. ε_a 在能带内

将局域态满足的方程(17)式,改写为 $Y = E/V^2 - \varepsilon_a/V^2 = \text{Re} G_{aa}^i$,在图1中作直线 $Y = E/V^2 - \varepsilon_a/V^2$,让直线通过能带顶和能带底同时出现共振态的两个点:(2, 0.930)和(-6, -0.186)(在图1中未画出).由此求得在能带顶和能带底同时出现共振态的条件为 $V = 2.86$, $\varepsilon_a = -4.67$.进而求得能带上和能带下同时出现分离态的条件为

$$V > 2.68, -0.930V^2 + 2 < \varepsilon_a < 0.186V^2 - 6. \quad (20)$$

只在能带上出现分离态的条件为

$$V > 2.68, \quad \varepsilon_a \geq 0.186V^2 - 6. \quad (21)$$

只在能带下出现分离态的条件为

$$V > 2.68 \quad \varepsilon_a \leq -0.930V^2 + 2. \quad (22)$$

否则,不出现分离态.

将能带上和能带下同时存在的分离态解释为“虚分子”的成键态(E_-^*)和反键态(E_+^*).仿照文献[2]的论断,有

$$\begin{aligned} E_-^* &= \frac{1}{2} [\varepsilon_a - (\varepsilon_a^2 + 4V^2)^{1/2}], \\ E_+^* &= \frac{1}{2} [\varepsilon_a + (\varepsilon_a^2 + 4V^2)^{1/2}], \end{aligned} \quad (23)$$

在这种情况下的化学吸附能由(12)式给出,并且式中的 E^* 只取 E_-^* .由(19)式可知,吸附原子的态密度大部分集中在成键和反键态上,其余的分布在能带内.

需要强调,按照以上分析,化学吸附的强弱决定 V 和 ε_a 这两个因素,并不是仅仅由 V 决定^[2].再者,根据(17)式确定的局域态的数目(包括带内的共振态)总是奇数个.

2. ε_a 在能带外

我们发现, $V \neq 0$ 时,若 $\varepsilon_a \leq -6$,则在能带下必出现分离态;若 $\varepsilon_a \geq 2$,则在能带上必出现分离态.由于在能带外, $\text{Im} G_{aa}^i = 0$,所以,当 $E - \varepsilon_a - V^2 \text{Re} G_{aa}^i = 0$ 时,(18)式给出 $G_{aa} = \infty$,而由(19)式给出

$$\rho_a \approx \delta(E - \varepsilon_a - V^2 \text{Re} G_{aa}^i). \quad (24)$$

这表明: $|a\rangle$ 态电子基本上局域在吸附原子上,而转移到衬底的几率几乎等于零.由此推知,转移矩阵元 V 应为小量.仅仅是由于吸附原子和衬底的相互作用,使 ε_a 有稍微移动, $\varepsilon_a \rightarrow \varepsilon_a' = \varepsilon_a + V^2 \text{Re} G_{aa}^i$.因此, ε_a 在能带外的情况,肯定对应于弱吸附情况(当大的 V 满

足(18)式,是非物理的);这时,可以证明(12)式等号右端第1项应变为 $2(E^{sa} - \epsilon_a)$, 再利用 $\text{Im} \ln = \tan^{-1}$, 考虑到 V 是小量,有吸附能的近似式

$$\Delta E^{sa} \approx 2(E^{sa} - \epsilon_a) - \frac{2V^2}{\pi} \int_{E_0}^{E_F} \frac{G_{\lambda\lambda}^s}{E - \epsilon_a} dE. \quad (25)$$

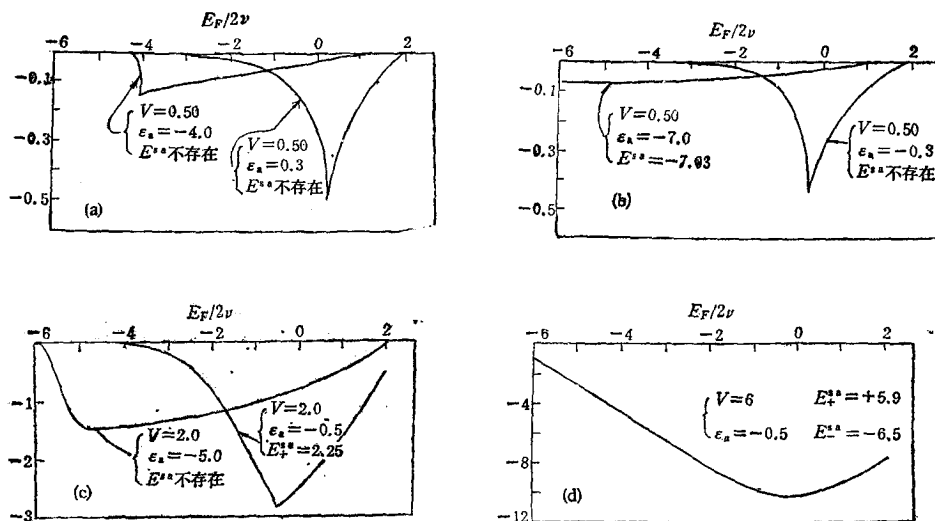


图2 吸附能 ΔE^{sa} 与费密能级 E_F 的关系

另外,我们选择了几种物理上可能的体系,数值计算了 $\Delta E^{sa}-E_F$ 的曲线,分别示于图2(a)至(d)中. 这些数值结果表明,与文献[2]结果的共同点是: $V = 0.5-6$ 范围内, ΔE^a 的最大值在 $\epsilon_a \approx E_F$ 附近,随 $|E_F - \epsilon_a|$ 增大, ΔE^{sa} 而减小;不论有无分离态存在,都有 $\Delta E^{sa}(E_F = \infty) = 0$. 与文献[2]的不同点是: (1)对相同的 V , ϵ_a 位于能带的上半部, ΔE^{sa} 大;反之, ΔE^{sa} 小(图2(a), (c)). (2)当 $V \leq 0.5$, ϵ_a 在能带下, ΔE^{sa} 非常小(图2(b));计算还表明, $V=3$, ϵ_a 在能带下, ΔE^{sa} 也相对地小. (3)随着 V 的增加,对一定的 ϵ_a 首先在能带上出现分离态,而后在能带下边出现分离态. (4)当 V 很大(如 $V=6$), ΔE^a-E_F 曲线才分布整个能带中.

四、杂质与吸附原子的相互作用

晶体表面存在一个替代杂质,其单电子有效哈密顿量为

$$\begin{aligned} H^i &= H_0 + V^i, \\ V^i &= \Delta\epsilon |\eta\rangle\langle\eta| \end{aligned} \quad (26)$$

式中 $\Delta\epsilon$ 为替代杂质与衬底原子的轨道能量之差. 仿照第三节的讨论,可得杂质与表面的相互作用能

$$\Delta E^{si} = 2(E^{si} - E_0) - \frac{2}{\pi} \int_{E_0}^{E_F} \text{Im} \ln(1 - \Delta\epsilon G_{\lambda\lambda}^s) dE. \quad (27)$$

由 V^i 从 H_0 感应出的能级 E^{si} 由下式确定:

$$D^{si}(E) = 1 - \Delta\epsilon G_{\lambda\lambda}^s = 0. \quad (28)$$

对晶体表面存在一个替代杂质并吸附一个原子的体系,其哈密顿量为

$$\begin{aligned}\bar{H} &= H_0 + V, \\ V &= V^a + V^i.\end{aligned}\quad (29)$$

定义 $\bar{H}$ 的格林函数

$$\bar{G} = \frac{1}{E - \bar{H} + i\delta}.\quad (30)$$

$\bar{G}$ 与 G_0 的关系取如下形式:

$$\bar{G} = G^0 + G^0 t G^0.\quad (31)$$

t 为散射矩阵

$$t = V(1 - G^0 V)^{-1} = V + V \bar{G} V.\quad (32)$$

采取以上所述的表面、吸附原子和替代杂质模型,可得三者之间的相互作用能表达式

$$\begin{aligned}\Delta E^{\text{sia}} &= 2(E^{\text{sia}} - E_0) - \frac{2}{\pi} \int_{E_0}^{E_F} \text{Im} \ln \\ &\times \left[\frac{(1 - \Delta \varepsilon G_{\lambda\lambda}^s)(E - \varepsilon_a - V^2 G_{\lambda\lambda}^s - \Delta \varepsilon V^2 G_{\lambda\lambda}^{s'})}{E - \varepsilon_a} \right] dE.\end{aligned}\quad (33)$$

确定能级 E^{sia} 的方程为

$$D^{\text{sia}}(E) = (1 - \Delta \varepsilon G_{\eta\eta}^s)(E - \varepsilon_a - V^2 G_{\lambda\lambda}^s) - \Delta \varepsilon V^2 G_{\lambda\lambda}^{s'} = 0.\quad (34)$$

定义杂质与吸附原子的相互作用能

$$\Delta W = \Delta E^{\text{sia}} - \Delta E^{\text{si}} - \Delta E^{\text{sa}},\quad (35)$$

将(33),(27),(16b)式代入(35)式,经简化,并用 t 的矩阵元表示,有

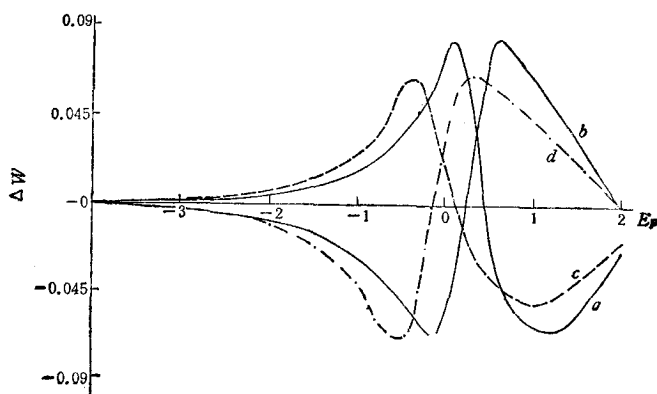
$$\Delta W = 2(E^{\text{sia}} - E^{\text{si}} - E^{\text{sa}} + E_0) - \frac{2}{\pi} \int_{E_0}^{E_F} \text{Im} \ln(1 - t_{\lambda\lambda} G_{\lambda\eta}^s t_{\eta\eta} G_{\eta\lambda}^s) dE.\quad (36)$$

式中

$$\begin{aligned}t_{\lambda\lambda} &= \frac{V^2}{E - \varepsilon_a - V^2 G_{\lambda\lambda}^s}, \\ t_{\eta\eta} &= \frac{\Delta \varepsilon}{1 - \Delta \varepsilon G_{\eta\eta}^s}.\end{aligned}\quad (37)$$

根据(36)式,杂质与吸附原子的相互作用能可解释为:表面上的电子经受吸附在 λ 格点的原子散射后,传播到杂质所在的 η 格点,又经杂质散射传播到 λ 格点,这样一种电子动态过程构成了杂质与吸附原子的相互作用。

为了描绘 ΔW 同能带填充情况的关系,利用(36)式,把 ΔW 作为 E_F 的函数,并让 E_F 扫过衬底能带,数值结果仅把吸附原子与杂质的对顶相互作用 ΔW 示于图 3 中。关于近邻、次近邻的 ΔW 与 E_F 的关系,也有类似情况,但 ΔW 小一个数量级。为了比较 ε_a 和 $\Delta \varepsilon$ 对 ΔW 的影响,我们取图 3 中四条曲线的 $V (= 0.5)$ 相同,其它参数分别为: 曲线 a : $\varepsilon_a = 0.3, \Delta \varepsilon = 0.5$; 曲线 b : $\varepsilon_a = 0.3, \Delta \varepsilon = -0.5$; 曲线 c : $\varepsilon_a = -0.3, \Delta \varepsilon = 0.5$; 曲线 d : $\varepsilon_a = -0.3, \Delta \varepsilon = -0.5$ 。曲线表明,与文献[1]结果的共同处为: 曲线都具有振荡性; 对 ε_a 不敏感,对 $\Delta \varepsilon$ 很敏感。重要区别为: (1) E_F 从 -6 到 -4 , $\Delta W \approx 0$, $|\Delta W|$ 的最大值向能带顶移动; (2) 不再具有简单立方体表面情况的对称性,即 $\Delta W(E_F, \Delta \varepsilon, \varepsilon_a) \neq \Delta W \times (-E_F, -\Delta \varepsilon, -\varepsilon_a)$; (3) 当 $\Delta \varepsilon = 0.5$ 时,对不存在分离态的吸附/衬底体系(见图 2(a), (b)), 杂质势 V^i 可在能带上边感应分离能级 E^{sia} (见图 3 中的第二条曲线)。

图3 ΔW 与 E_F 关系

五、Ni, Pd, Pt 的(100)表面杂质对吸附 O, H 的影响

这里系统地计算 Ni, Pd, Pt(100) 表面上过渡金属杂质与吸附原子 H, O 的相互作用能, 以便了解这些杂质对吸附能影响的趋势. 在本文的紧束缚模型中, 包括五个参数: 体能带宽度 w_b 和费密能级 E_F , 自由吸附原子的有效轨道能量 ϵ_a , 转移矩阵元 V 以及杂质原子与衬底金属原子轨道能量之差 $\Delta\epsilon$. 对特定的吸附原子/衬底(I)体系进行计算时, 我们从完整晶体的资料确定 w_b 和 E_F ^[4], 从 H, O 原子的亲和势与电离能确定 ϵ_a ^[6], 由吸附能的实验值 ΔE^{sa} ^[5], 利用(16b)式确定 V , 利用原子轨道能量的实验值确定 $\Delta\epsilon$ ^[4]. 这些参数值列在表 1 中. 这样根据(36)式, 吸附原子与杂质的相互作用能 ΔW 只是吸附原子与衬底原子的相对位置的函数.

表 1 吸附原子/衬底(I) 体系的参数

	H/Ni(I)	O/Pd(I)	H/Pt(I)	O/Pt(I)
$2r$	0.46	0.69	0.91	
$E_F/2r$	1.0	1.2	1.2	
$\Delta E^{sa}/2r$	-6.60	-5.47	-2.85	-3.90
$V/2r$	-5.72	-4.84	-2.81	-3.53
$\epsilon_a/2r$	-3.91	-2.00	-0.53	-0.86
$\Delta\epsilon/2r$	取自文献[4]			

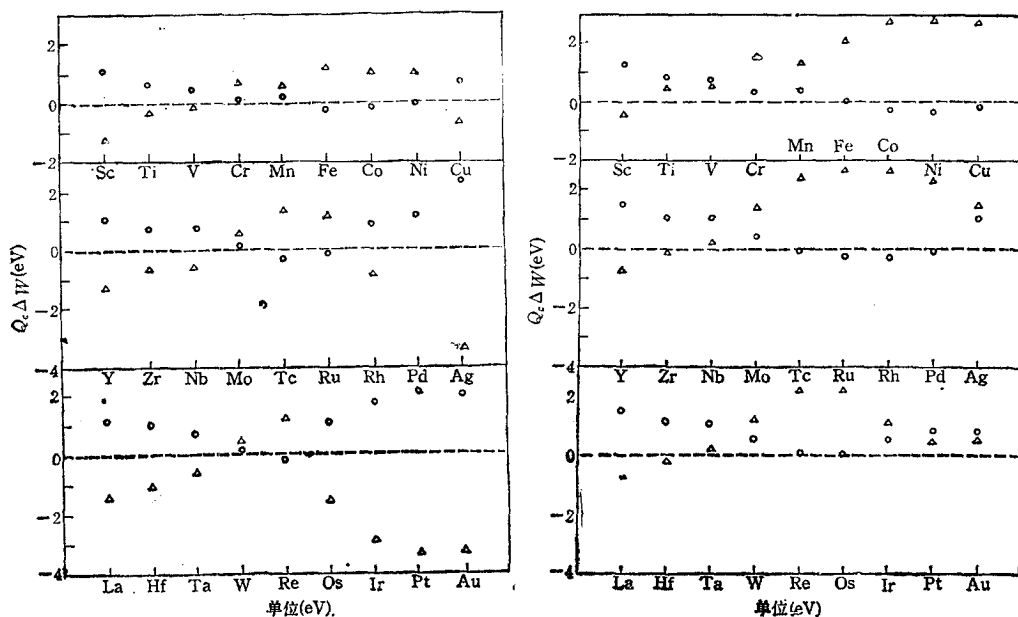
描述固体表面与气体原子(分子)相互作用的物理-化学性质的一个重要物理量是吸附热 Q_c (即表面化学键). 在表面存在杂质的情况下

$$Q_c = -2\Delta E - D, \quad (38)$$

$$\Delta E = \Delta E^{sa} + \Delta W.$$

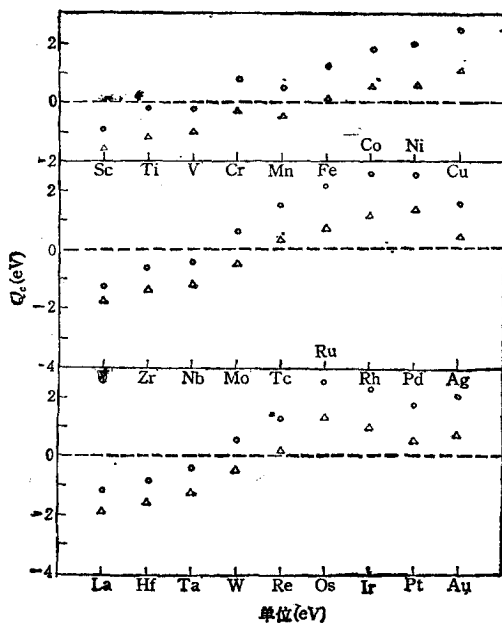
式中 ΔE^{sa} 为清洁表面的化学吸附能(见表 1), D 为气体分子的分解能(H_2 的 $D=4.52\text{eV}$, O_2 的 $D=5.16\text{eV}$). 表面化学吸附键是局域的, 最强的键是吸附原子与最近衬底原子的相互作用, 因此, 在计算 ΔW 时, 仅考虑最近邻的 ΔW 值是很好的近似. 先由(17)式求出吸附原子感应出的分离能级 E^{sa} , 根据(28)式判断出, fcc 晶体(100) 表面上的杂质在能带

外不感应出分离能级 E^{si} , 故令 $E^{\text{si}} = E$, 再由 (36) 式算出 ΔW , 最后根据 (38) 式计算出 Q_c . H/Ni(I) 体系的 ΔW 和 Q_c 示于图 4(a) 中, 而 O/Pd(I) 体系的示于图 4(b) 中; 对于 O/Pt(I) 和 H/Pt(I) 两种体系, 在图 4(c) 中只给出它们的 Q_c 值, 因为它们的 ΔW 随杂质 (I) 的变化与前两种体系雷同.



(a) H/Ni(I) 体系的 ΔW (○) 和 Q_c (△)

(b) O/Pd(I) 体系的 ΔW (○) 和 Q_c (△)



(c) H/Pt(I) 体系的 Q_c (△); O/Pt(I) 体系的 Q_c (○)

图 4

图4清楚地表明: (1)凡是比无杂质(即 H/Ni(Ni), O/Pd(Pd) 等)的 Q_c 大的 Q_c ($\Delta W < 0$) 都表示对应杂质的作用, 是使吸附键增强; 反之, 表示对应杂质的作用是减弱吸附键。 (2) 在每个图中, 杂质从左到右(一个周期), Q_c 都是先逐个增加, 到一个最大值后又逐个下降。其中有一个最大的 Q_c , 它对增强吸附键有明显的作用; 而大多数杂质的作用是减弱吸附键。 (3) 在一个周期的两端附近的杂质引起 Q_c 为负值, 显然, 其作用破坏吸附键。

六、结 束 语

本文由紧束缚固体的能带导出了 fcc 结构的(100)表面格林函数的解析表达式。它给出的表面态密度(图1)主要分布在能带的顶部。讨论了 fcc 结构(100)表面上化学吸附能的一般性质; 找到了能带外出现分离能级的判据。结果表明, 化学吸附的强弱决定于 V 和 ϵ_s , 而不是仅仅决定于 V 。随 V 由小到大, 分离能级出现的次序是先能带上后能带下, 与简单立方体的(100)表面的情况相反。我们发现, 过渡族金属原子作为 Ni, Pd, Pt 的(100)表面上的替代杂质, 大多数的作用是减弱或破坏 H, O 的吸附键, 仅当 $\Delta W < 0$ 的少数对吸附键有增强作用, 其数量级为 $\leq 1\text{eV}$ 。图3中的数值是在非自洽 ($U_0 = 0$) 的情况下进行的, 但由于 ΔW 对 $\Delta\epsilon$ 很敏感, 因此, 图3示出杂质对化学吸附能的影响, 仍反应了一般性趋势。

本工作得到河南省科学技术委员会的资助。

感谢张涛教授提供了部分程序。感谢廖永祺教授的有益讨论以及对本工作的关心。

- [1] T. Zhang and W. K. Liu, *Surf. Sci.*, **180**(1987), 605.
- [2] T. L. Einstein and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **B7**(1973), 3629.
- [3] G. Allan, *Handbook of Surface and Interface Vol. 1* (eds Leonard Dobrzynski) Garland stpm press, London (1978) p. 299.
- [4] P. Nordlander *et al.*, *Surf. Sci.*, **136**(1984), 59.
- [5] G. A. Somorjai, *Chemistry in two Dimensions Surfaces*, cornell University press, London (1981), p. 283—311.
- [6] T. L. Einstein, *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 1262.

THE INTERACTION BETWEEN AN ADATOM AND AN IMPURITY ON THE (100) SURFACE OF THE FCC TRANSITION-METAL

FAN XI-QING SHEN SAN-GUO ZHANG DE-XUAN

(Department of Physics, Zhengzhou University)

ABSTRACT

The model of the crystal surface developed by Allan was used to derive the Green's function of the fcc (100) surface for tight binding solids. The Green's function method is employed to study the general feature of an adsorbate, and to analyse the interaction energy between an adatom and the substitutional impurity atom at metal surface. Finally, the trends in the influence of substitutional impurity atom along transition series on the heat of adsorption for oxygen and hydrogen on the fcc (100) surface of Ni, Pd and Pt metal is predicted qualitatively.