

# 无序二元合金( $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ )表面 CO 吸附及对表面偏析的影响\*

张 辉† 张国英 李 星 刘士阳

(沈阳师范大学物理科学与技术学院, 沈阳 110034)

(2004 年 1 月 31 日收到, 2004 年 4 月 12 日收到修改稿)

根据计算机编程构造出了存在和不存在表面偏析的无序二元合金  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  ( $x = 0.4$ ) 的原子集团模型, 然后按覆盖度  $\theta = 0.5$  构造出了 CO 表面吸附的模型, 应用 Recursion 方法计算了 CO 在  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  (存在偏析和不存在偏析时) 合金表面不同位置 (顶位和芯位) 吸附的电子结构. 由此得出: 1) CO 在顶位吸附时较稳定; 2) CO 吸附使合金表面态密度峰降低, 带宽加宽, 使 d 轨道的局域性变弱; 3) CO 的吸附抑制了 Cu 在表面富集, 从电子层次上解释了 CO 吸附于  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  对合金表面偏析的影响机理.

关键词: 化学吸附, 表面偏析, Recursion 方法, 态密度

PACC: 7320, 6822, 7120

## 1. 引 言

近年来, 由于合金在催化方面的重要应用, 对合金表面性质及化学吸附特性的研究成为表面物理理论研究的重要组成部分<sup>[1,2]</sup>. Sulston 等人<sup>[3]</sup> 曾用 Anderson-Newns (AN) 理论和相干势近似 (CPA) 方法计算了 H 原子吸附于无序二元合金表面引起的态密度变化及其化学吸附能. 杨宗献等人<sup>[4]</sup> 在考虑偏析情况下, 用 ATA 方法和 ES 化学吸附理论计算了 CO 和 O 在  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  表面上的化学吸附能. 早期人们对合金表面化学吸附的研究大多采用一维原子链模型<sup>[5]</sup>. 随着理论的成熟和计算机技术的发展, 基于用一小簇原子来类比表面的思想, 越来越受到人们的重视. Hong 等使用从头计算嵌入簇方法研究了 OCN 在 Ni(100) 表面的化学吸附<sup>[6]</sup>. 本文在充分考虑合金表面偏析的基础上建立三维原子团模型并应用 Recursion 方法对 CO/Ni-Cu 系统进行研究, 进而讨论 CO 在  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  合金表面的吸附性质及化学吸附对多层偏析的影响.

## 2. 模型和方法

### 2.1. $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ 无序二元合金 (表面存在和不存在偏析) 原子结构模型及其 CO 吸附原子结构模型的构造

$\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  无序二元合金表面存在 Cu 的偏析<sup>[7]</sup>. 当 CO 吸附于表面时, CO 的吸附会影响无序二元合金表面的偏析. 为了研究  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  无序二元合金表面偏析及 CO 的吸附对其影响, 我们构造了存在和不存在偏析时无序二元合金  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  ( $x = 0.4$ ) 的原子结构模型及 CO 吸附后的原子结构模型, 具体构造过程如下:

1) 以晶格常数  $a = 0.4 \times a_{\text{Ni}} + 0.6 \times a_{\text{Cu}}$  ( $a_{\text{Ni}} = 0.35\text{nm}$ ,  $a_{\text{Cu}} = 0.36\text{nm}$ ) 建一面心立方的晶胞, 通过晶胞平移得到一个具有 512 个晶胞, 2457 个原子的原子团.

2) 应用随机函数, 通过计算机编程使 Ni, Cu 随机占据格点位置, 保证 Ni 占 40%, Cu 占 60%. 至此已经得到了不考虑表面偏析和表面弛豫的无序二元合金  $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}$  的原子结构模型.

3) 为了考虑表面层 Cu 的偏析, 在前面得到的原

\* 教育部科学研究重点资助项目 (批准号 99026) 资助的课题.

† E-mail: zhangdn@pub.ln.cn, 电话: 024-86593006.

子团(2457)的基础上,将最外层表面原子取出( $X, Y, Z$  值在  $|1.440| - |1.255|$  nm 范围),同样利用随机函数重新分配 Ni, Cu 的占据情况,利用文献 7 的结果令最外层 Ni 原子的浓度为  $\chi_{s1} = 0.036$ ,最外层表面构造完成后,将其存入一个文件中.沿  $Z$  轴方向投影如图 1(a)所示.同理取第二壳层,取 Ni 浓度  $\chi_{s2} = 0.309$ ,将第一、二壳层合并起来保存结果.沿

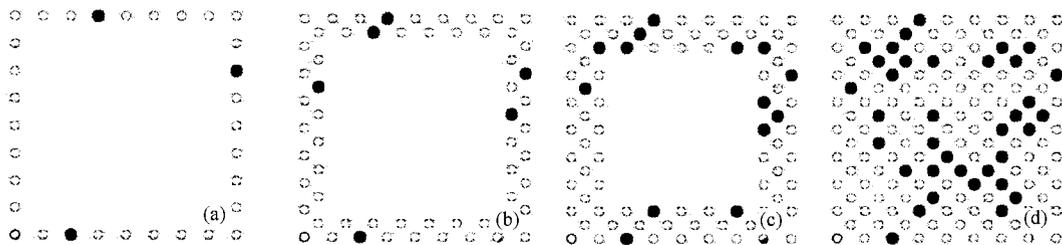


图 1 Ni-Cu(001)表面吸附模型的构造过程 其中○代表 Cu 原子,●代表 Ni 原子

按照前面构造表面偏析的 Ni<sub>0.4</sub>Cu<sub>0.6</sub> 的方法,构造出表面浓度  $\chi_{c1} = 0.3167, \chi_{c2} = 0.0283$ <sup>[7]</sup> 的包含表面偏析的原子团(此时已经包含了 CO 吸附对表面偏析的影响),然后将 CO 按顶位和芯位两种方式加于表面上,覆盖度  $\theta = 0.5$ . CO 取斜立表面吸附,倾角取为  $19.69^\circ$ ,C, O 间距离分别取为  $0.1063$  nm 和  $0.1129$  nm<sup>[8]</sup>.图 2 为 CO 吸附于合金顶位的原子团模型.

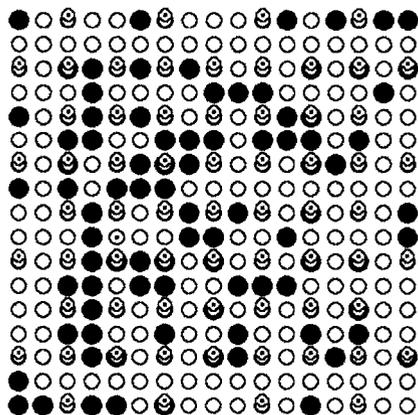


图 2 CO 顶位吸附模型(原子团在  $Z$  方向投影);○代表 Cu 原子,●代表 Ni 原子,○代表 CO 分子)

## 2.2. 理论方法

本文应用的是 Recursion<sup>[9]</sup>方法,此方法适合于讨论非完整系统(如含点缺陷、位错、层错<sup>[10]</sup>等)和非周期性系统(如非晶、准晶、表面、界面<sup>[11,12]</sup>等)的

$Z$  方向投影如图 1(b)所示.将第三壳层 Ni 浓度取为  $\chi_{s3} = 0.382$ ,将第一、二、三层合并,保存结果.如图 1(c)所示.这样把表面偏析限制在第一、二、三层.取 Ni 的体浓度  $\chi_b = 0.4$ ,运行程序使 Ni, Cu 随机分布在体内.把表面三层和体内合并起来就构成了具有表面偏析的表面清洁的原子团模型.沿  $Z$  轴方向投影如图 1(d)所示.

电子结构.其基本思想是根据紧束缚近似建立哈密顿矩阵,然后把系统的哈密顿矩阵做一次么正变换,变换后的哈密顿矩阵是三对角化的.由此定义的实空间局部格林函数为

$$G(E) = (E - H)^{-1}, \quad (1)$$

则格点态密度由初态格林函数虚部求出,即

$$\rho_0 = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \Phi_0 \left| \frac{1}{E - H} \right| \Phi_0. \quad (2)$$

对于任意一个格点都可以得到相应的(2)式,同时总态密度(TDOS)为各格点态密度之和,而局域态密度(LDOS)就是合金元素处的格点态密度.本文应用 Recursion 方法构造哈密顿过程中,2457 个原子的相互作用全部考虑在内了.(1)式中哈密顿矩阵的对角矩阵元是轨道自能,取自 Fischer(1972)用 Hartree-Fock 近似计算的结果.由于这里选取孤立原子的轨道作为基函数,因此轨道自能就是孤立原子的轨道能.哈密顿非对角矩阵元-原子间的跃迁积分取为 Slater-Koster 积分,普适参数取自固态表<sup>[13]</sup>,链长取为 30. Ni 和 Cu 的价电子组态取为  $3d^8 4s^2$  和  $3d^{10} 4s^1$ ; C 和 O 的电子组态取为  $2s^2 2p^2$  和  $2s^2 2p^4$ .

在 Recursion 方法和紧束缚框架下, $L$  格点的结构能定义为

$$U_l = \sum_a \int_{-\infty}^{E_f} E n_{al}(E) dE, \quad (3)$$

$U_l$  是局域表象中的典型参量.体系的费米能级由下式给出:

$$Z = \sum_{al} \int_{-\infty}^{E_f} n_{al}(E) dE, \quad (4)$$

$Z$  为结构中所有原子在孤立状态时的总价电子数, 则体系的总结构能可写为

$$U = \sum_l U_l. \quad (5)$$

在密堆积的固体中,  $U$  可近似代表体系的总能量. 本文选取模型中吸附分子 CO 附近的一个圆柱体内的原子为研究对象, 计算其结构能、总能量、费米能级、轨道电子数等, 并由此计算环境敏感镶嵌能, 以讨论 CO 的吸附性质及对表面偏析的影响.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 状态密度(DOS)

为了解 CO 在 Ni-Cu(001) 表面的吸附对 Ni-Cu

(001) 表面能谱性质的影响, 我们计算 Ni-Cu 表面单个原子在 CO 吸附前后的局域态密度以作比较. 吸附前后 Ni-Cu(001) 表面模型见图 1 和图 2. 由于吸附前后, Ni-Cu 表面存在 Cu 偏析, 即表面大部分原子为 Cu 原子, 故我们选单个 Cu 原子为研究对象. 计算时, 当未吸附 CO 时, 选表面三层中远离 Ni 原子的 Cu 进行计算. 在吸附 CO 时, 顶位和芯位吸附, 次表面和第三层表面, 所选 Cu 原子位置一致, 在 CO 吸附位置的正下方; 至于最外层表面 Cu 原子的选取是: 顶位吸附时, 选顶部有 CO 分子的 Cu 原子; 芯位吸附时, 选顶部有 CO 分子的四个 Cu 原子中的一个计算局域态密度. 图 3(a)(b)(c) 为纯净 Ni-Cu 表面(存在表面偏析), CO 顶位吸附(存在表面偏析), CO 芯位吸附(存在表面偏析)时, 表面、次表面、第三外表面、体内 Cu 原子的状态密度.

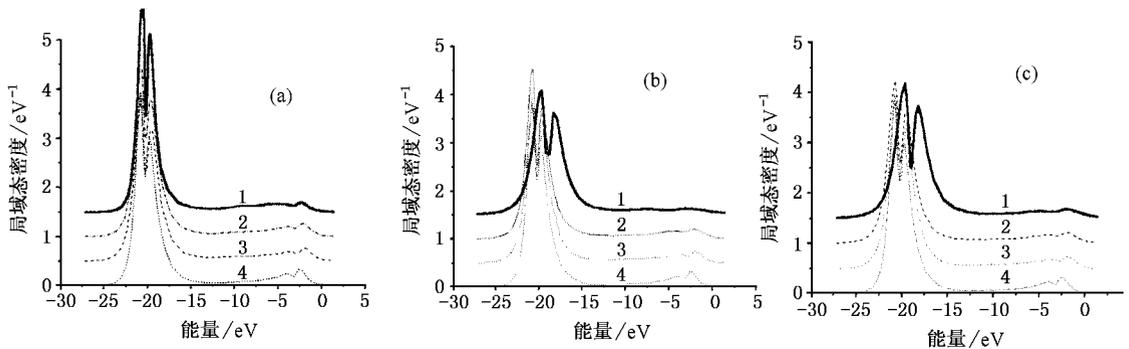


图 3 纯净表面(a), CO 顶位吸附(b), CO 芯位吸附(c)各层表面及体内 Cu 原子的局域态密度(曲线 1, 2, 3 分别代表表面、次表面、第三外表面原子, 曲线 4 代表体内原子)

图 3(a) 中各层原子局域态密度曲线都是双峰结构, 主要是 d 轨道电子的贡献. 比较可知最外层表面原子局域态密度在  $-20.59\text{eV}$  处有一很高的 d 轨道峰, 其峰带宽  $7\text{eV}$ , 而体内原子局域态密度的峰则相对较低, 但其带宽达  $8\text{eV}$ . 表面原子局域态密度峰高带窄的特点是由于其表面原子比体内原子有较少的近邻原子, 近邻作用键数较少引起的. 图 3(b), (c) 分别给出了 CO 吸附在 Ni-Cu(001) 表面的顶位和芯位时, 对表面三层和体内原子局域态密度的影响. 显然 CO 的作用是明显的. 首先使原来 d 轨道的双峰结构更加明显, 同时不同程度地降低了原子局域态密度的峰值并使峰带展宽. 特别对最外层表面原子的影响最大, 使其峰值由  $4.59 \text{个} \cdot \text{eV}^{-1}$  降至  $2.59 \text{个} \cdot \text{eV}^{-1}$ , 降低了近一半, 带宽增至  $12.3\text{eV}$ .

#### 3.2. CO 吸附于无序二元合金 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}$ 顶位和芯位的总结构能

根据(3)式计算了 CO 吸附于无序二元合金  $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}$  顶位和芯位时的总结构能, 同时考虑了 CO 吸附对表面偏析的影响. 结果见表 1. 总结构能为一圆柱体内所有原子结构能之和. 首先通过坐标平移程序将 XOY 平面选在(001)表面, 对于顶位吸附, 以顶部有 CO 分子的 Cu 原子为体心, 半径为  $0.31\text{nm}$ , 高为  $0.41\text{nm}$  作一圆柱体, 其中包括 16 个原子(包括 Ni 原子 3 个, Cu 原子 11 个, C, O 原子各一个); 芯位吸附选取同样的模型, 此时圆柱体内包括 18 个原子(包括 Ni 原子 3 个, Cu 原子 11 个, C, O 原子各两个). 由于 CO 分子在圆柱边缘, 其实是相邻圆柱共

有, 即当芯位吸附和顶位吸附具有相同的覆盖率时, 应取一个 CO 分子, 故应从圆柱中去掉一个 CO 分子. 这样芯位吸附时所取的圆柱与顶位时一样包含 16 个原子(包括 Ni 原子 3 个, Cu 原子 11 个, C, O 原子各一个), 且圆柱内 Cu, Ni 原子的相对位置完全一致. 从表 1 可以看出, CO 吸附于顶位时的总结构能比吸附于芯位时小, 可见 CO 吸附于无序二元合金  $Ni_{0.4}Cu_{0.6}$  顶位较芯位稳定.

表 1 CO 吸附于无序二元合金  $Ni_{0.4}Cu_{0.6}$  顶位和芯位时的总结构能

总结构能	顶位	芯位
$E/eV$	-3157.9912	-3156.3481

### 3.3. 环境敏感镶嵌能

为了讨论 Ni-Cu 合金表面偏析及 CO 化学吸附对表面偏析的影响, 我们分别计算了无 CO 吸附及考虑 CO 吸附对表面偏析的影响时, Cu, Ni 元素在表面一层、表面两层及表面三层环境中的环境敏感镶嵌能( $E_{ESE}$ ). 环境敏感镶嵌能是合金元素在不同典型原子环境中的能量, 利用它可以比较元素在不同环境中的相对稳定性, 进而讨论元素在表面的偏析情况. 对于替位式无序二元合金元素, 环境敏感镶嵌能<sup>[14]</sup>可表示为

$$E_{ESE} = \frac{1}{mn} [ E^i - E^{cl} + nE_f^i - nE_f ], \quad (6)$$

式中  $m$  是用于总结构能计算的原子数, 对于无吸附情况(6)式中  $E^i, E^{cl}$  分别是考虑和不考虑某种原子(例如 Cu 原子)在表面偏析情况下的总结构能,  $n$  是这两种情况下某种原子数目差(例如 Ni 原子),  $E_f^i, E_f$  分别是在表面偏析的原子和另一种原子孤立时的原子能.(6)式与文献[14]略有差异, 即式中多除了  $m$ . 这样做主要是为了便于比较. 因我们在计算总能时实际上考虑了所有原子的相互作用, 这样表面偏析的原子就对原子团中的所有原子产生影响. 故计算总能的原子数取的不同, 所得的  $E_{ESE}$  也不同, 除以  $m$  就可以方便比较了.

表 2 Cu, Ni 原子的环境敏感镶嵌能

$E_{ESE}/eV$	Cu	Ni
无吸附	1.6243	4.4399
考虑 CO 吸附对偏析影响	表面一层 ( $n=7$ )	-2.6462
	表面两层 ( $n=11$ )	1.8079
	表面三层 ( $n=16$ )	3.9749

当存在 CO 吸附引起表面偏析时(6)式中  $E^i, E^{cl}$  是包含 CO 吸附分子在内的考虑和不考虑某种原子在表面偏析情况下的总结构能. 结果见表 2. 从表 2 中可以看出, 对于无吸附情况, Cu 原子在表面的  $E_{SES}$  比 Ni 原子低, 说明 Cu 在清洁表面偏析. 对于 CO 吸附表面的情况, Ni 原子在表面两层的  $E_{ESE}$  比 Cu 原子低, 说明 Ni 在表面较稳定. Cu 原子在表面三层的  $E_{ESE}$  比 Ni 原子低(与无吸附时相同), 说明 CO 主要抑制 Cu 在表面两层的偏析. 且 Cu, Ni 在表面一层的  $E_{ESE}$  之差(5.1203eV)比两者在表面两层的  $E_{ESE}$  之差(3.7343eV)大, 说明 CO 对 Cu 在表面两层偏析的抑制作用还主要表现在表面一层. 这与文献[7]的结果相一致.

## 4. 结 论

利用计算机编程构造出了存在和不存在表面偏析的无序二元合金  $Ni_xCu_{1-x}$  ( $x=0.4$ ) 的原子集团模型, 然后构造出了 CO 表面吸附的模型, 应用 Recursion 方法计算了 CO 在  $Ni_xCu_{1-x}$  (存在偏析和不存在偏析时)合金表面不同位置(顶位和芯位)吸附的电子结构、总结构能及环境敏感镶嵌能. 得出以下几点结论:

1. CO 吸附使表面 Cu 原子的态密度峰值降低, 带宽加宽, 可见使 Cu 的 d 轨道的局域性受到影响.
2. 总结构能的结果表明, 在覆盖度  $\theta=0.5$  情况下, CO 吸附于 Ni-Cu 合金表面顶位较芯位稳定.
3. 环境敏感镶嵌能的结果表明由于 CO 在 Ni-Cu 合金表面的吸附而抑制了 Cu 在表面偏析, 且这种抑制作用主要表面在表面第一层.

[1] Wang S Y, Jia Y, Shi S Z, Ma B X and Chen L Y 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1334 [in Chinese] 王松有、贾 瑜、石寿珠、马丙现、陈良尧 1999 物理学报 **48** 1334

[2] Miu Z L, Chen P P, Lu W, Xu W L, Li Z F and Cai W Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 111 [in Chinese] 缪中林、陈平平、陆卫、徐文兰、李志峰、蔡炜颖 2001 物理学报 **50** 111

- [ 3 ] Sulston K W , Davison S G and Liu W K 1986 *Phys. Rev.* B33 2263
- [ 4 ] Yang Z X and Zhang T 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 269( in Chinese )  
[ 杨宗献、张 涛 1991 物理学报 **40** 269 ]
- [ 5 ] Zhang H 1992 *Surf. Sci.* **269/270** 331
- [ 6 ] Hong Y and Jerru L Whitten 1998 *Surf. Sci.* **401** 312
- [ 7 ] Zhang H and Cong S L 1996 *Surf. Rev. Lett.* **3** 1253
- [ 8 ] Lan T and Xu F 1994 *J. Chin. Comp. Phys.* **11** 203( in Chinese )  
[ 蓝 田、徐 峰 1994 计算物理 **11** 203 ]
- [ 9 ] Haydock R 1980 *Solid State Physics* **35** ( New York : Academic Press ) p 216
- [ 10 ] Zhang G Y and Liu G L 2002 *J. Chin. Semi.* **23** 713( in Chinese )  
[ 张国英、刘贵立 2002 半导体学报 **23** 713 ]
- [ 11 ] Zhang G Y , Liu G L , Zeng M G and Qian C F 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1344( in Chinese ) [ 张国英、刘贵立、曾梅光、钱存富 2000 物理学报 **49** 1344 ]
- [ 12 ] Liu G L and Li R D 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2264( in Chinese ) [ 刘贵立、李荣德 2003 物理学报 **52** 2264 ]
- [ 13 ] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* ( San Francisco : Freeman ) p551
- [ 14 ] Wang L G and Wang C Y 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **521** 234

## The chemisorption of CO on a disordered binary alloy ( $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ ) and the mutual influence of chemisorption and surface segregation<sup>\*</sup>

Zhang Hui<sup>†</sup> Zhang Guo-Ying Li Xing Liu Shi-Yang

( College of Physical Science and Technology , Shenyang Normal University , Shenyang 110034 , China )

( Received 31 January 2004 ; revised manuscript received 12 April 2004 )

### Abstract

The atomic structural model of the  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  disordered binary alloy was set up for the cases with or without consideration of surface segregation by computer programming. Then the model of the chemisorption of CO on the surface of the material was set up with a coverage  $\theta = 0.5$ . The electronic structure of CO chemisorption on the top and hollow sites of the  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  disordered binary alloy was calculated ( considering and not considering the segregation ). The calculated results show that ( 1 ) the CO adsorbed at top site on the surface is stable and ( 2 ) the chemisorption makes the surface density of states of the disordered binary alloy lowered , the energy band widened and the localization of d orbital weakened and ( 3 ) the chemisorption of CO on the surface restricts the surface segregation of Cu , then the mutual influence of chemisorption and multiplayer surface segregation is discussed at an electronic level.

**Keywords** : chemisorption , surface segregation , Recursion method , density of state ( DOS )

**PACC** : 7320 6822 7120

<sup>\*</sup> Project supported by the Education Ministry Key Project for Science Research ( Grant No. 99026 ).

<sup>†</sup> E-mail : zhangdn@pub. ln. cn /Tel 024-86593006.