

VC(001)弛豫表面构型与电子结构第一性原理研究^{*}

章永凡¹⁾²⁾ 丁开宁¹⁾ 林 伟¹⁾ 李俊^{1)2)†}

¹⁾福州大学化学系,福州 350002)

²⁾中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室,福州 350002)

(2004 年 6 月 21 日收到 2004 年 8 月 30 日收到修改稿)

用第一性原理方法对 VC(001)清洁表面的构型和电子结构进行了详细研究,与 TiC(001)面类似,VC(001)面弛豫后形成表面皱褶,其表层 V 原子和 C 原子分别朝体相和真空方向移动.能带计算结果表明,过渡金属碳化物(001)面的能带结构符合刚性带理论模型.对于 VC(001)面,表面态主要处在 -3.0eV 附近,其主要成分为表层 C 原子的 2p_z 轨道.此外,以表层 V 原子的 3d 轨道成分为主的表面态出现在费米能级附近,由于这些表面态以表面法线方向的轨道(3d_{xy}和 3d_{xz}/d_{yz})为主要成分,因此在表面反应中将起到重要作用,从而体现出与 TiC(001)面不同的反应性质.

关键词:过渡金属碳化物,表面态,能带结构

PACC:7280G,7470E,7320A

1. 引 言

过渡金属碳化物(MC)因具有特殊的物理性质和可作为长寿命耐中毒的催化剂而备受关注^[1,2],特别是该类化合物与吸附及催化反应密切相关的表面性质的实验研究,近年来已有大量报道^[3-8].在 MC 的低指数晶面中,(001)面最为稳定,且 MC(001)清洁表面的实验研究已较充分,这些研究主要集中在两方面:一是研究 MC(001)面的构型,光电子能谱对部分 MC 化合物的(001)面的研究表明,表层 M 原子和 C 原子分别朝体相和真空方向位移,从而形成表面皱褶^[9-13];二是研究 MC(001)面的表面态,由于表面态影响到表面的化学反应性质,因此有关这方面的工作开展较早且已有较多报道^[14-19].在理论研究方面,Price 小组曾采用 LMTO(linear muffin-tin orbital)方法对 TiC 以及 TaC(001)面的电子结构进行了研究^[20,21].Kobayashi 最近采用基于平面波的第一性原理方法对部分 MC(001)面(不包括 VC)的构型进行了研究^[22].此外采用紧束缚方法的研究也有报道^[23].但在这些理论研究中,主要在于探讨 MC(001)表面的构型,以及其形成表面皱褶的原因,而

对表面电子结构,包括表面皱褶对电子结构的影响等工作仍十分欠缺.

最近,我们曾对 TiC(001)面弛豫构型及电子结构进行了研究^[24],与 TiC(001)面相比,虽然 VC(001)面也具有相似的表面结构,但是由于 V 原子比 Ti 原子具有更多的 d 电子,因此,二者的表面性质并不相同,这也表现在表面吸附反应中的行为有所不同^[3-8].为了进一步考察 M 原子 d 电子数对 MC 化合物表面性质的影响,本文采用第一性原理方法对 VC(001)面的构型及电子结构进行详细研究,并与 TiC(001)面的结果进行比较.

2. 计算模型与方法

MC 体相为面心立方构型,其(001)面的结构见图 1,该表面每层含有相同数目的 M 和 C 原子.在构型优化中选取重复平板模型来模拟固体表面,选取的平板厚度为 7 层,平板间用于隔离的真空区厚度为 0.7nm,在表面构型优化过程中,考察一至三层原子的纵向弛豫(实验上未观测到该表面发生重构^[12]).采用基于平面波基组的 GGA-PW91 密度泛函方法,对 MC(001)表面构型进行优化,平面波截止

^{*} 国家自然科学基金(批准号:29973006 和 20303002)、福建省自然科学基金重点项目(批准号:2002F010)和福建省教育厅基金(批准号:K02012)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: quant@fzu.edu.cn

能量(cutoff energy)设为 500eV, k 网格(k -mesh)的大小为 $5 \times 5 \times 1$, 这样可以保证体系能量和构型在准完备平面波基水平上的收敛. 当采用上述方法对 VC 晶胞参数进行优化, 所得结果(0.4163nm)与实验测定值(0.418nm)相近.

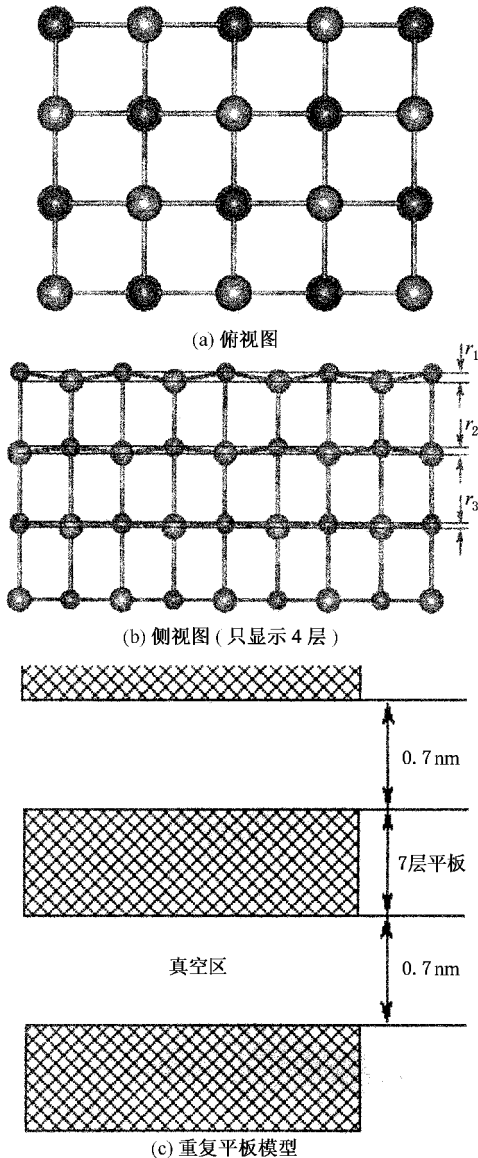


图1 VC(001)面构型和平板模型示意图. 深色球和浅色球分别代表 C 原子和 V 原子.

由于采用平面波方法得到的波函数很难寻找出一个直观的化学图像来描述, 为了便于从化学角度分析固体表面的电子结构, 在构型优化的基础上, 进一步采用基于原子轨道基的密度泛函方法进行能带计算, 以获得相应的能带结构、态密度(DOS)以及电荷分布等信息. 计算中对 V 原子采用(19s11p4d/4s3p2d)基组, C 原子采用标准的 6-21G 基组. 能带

计算采用 CRYSTAL98 程序完成^[25], 采用自编的程序进行能带精细结构的分析以及能带图、DOS 图和电荷分布等图形的绘制. 前期研究结果表明^[26-28], 上述平面波基和原子轨道基相结合的组合方法选取是合理的, 它可以较好地发挥两种方法的优点, 从而提高计算效率. 此外, 为了便于说明, 文中元素符号的数字下标表示该原子处在平板中的那一层.

3. 计算结果与讨论

3.1. VC(001)面弛豫构型

MC 化合物具有典型的离子晶体构型, 理论研究表明该类化合物中 M—C 键具有一定的离子键性质^[29,30]. 对于离子晶体, 由于表面电场的形成以及组成原子不同偶极矩的影响, 其表面发生弛豫时将形成皱褶. 对于 MC 化合物, 表面弛豫程度(ϵ)和皱褶程度($\Delta\epsilon$)定义如下:

$$\epsilon = (\delta_C + \delta_M) / 2d \times 100\%$$

$$\Delta\epsilon = (\delta_C - \delta_M) / d \times 100\%$$

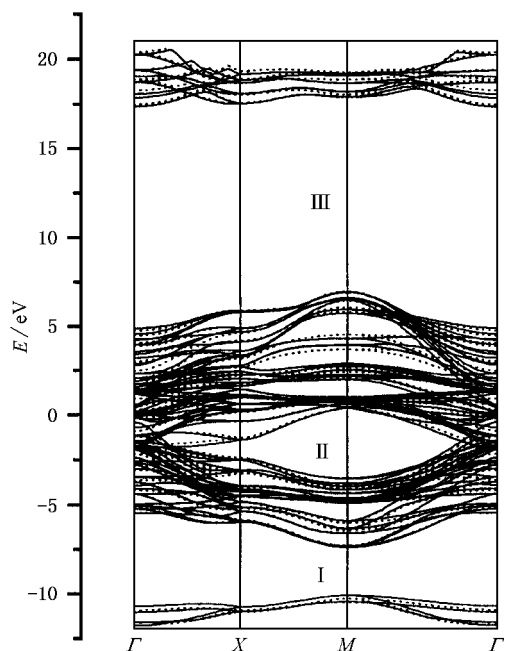
式中 d 为体相中的层间距(对于 VC, 其计算值为 0.20817nm), δ_C 和 δ_M 分别为 C 和 V 原子的位移, 当朝面外移动时, 该位移值为正值, 否则为负值.

表1 VC(001)面和 TiC(001)面构型优化结果 (单位: nm)

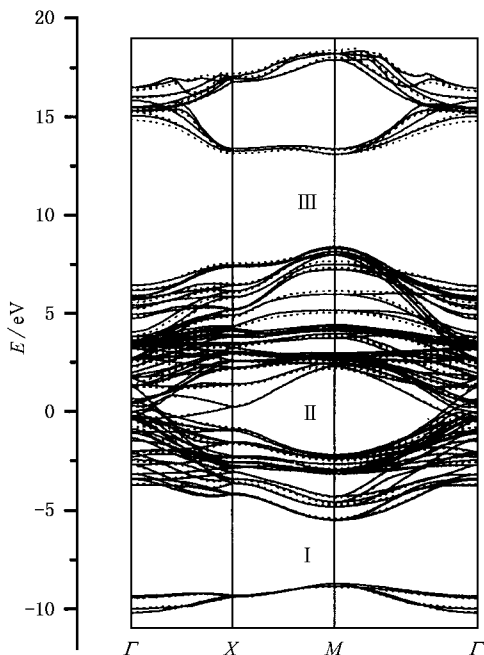
	VC(001)面	TiC(001)面
$d_{\text{块体}}$	2.0817	2.1675
r_1	0.181	0.125
r_2	0.072	0.028
r_3	0.029	0.019
δ_C	0.082	0.071
δ_M	-0.099	-0.054
ϵ	-0.41%	0.39%
$\Delta\epsilon$	8.69%	5.77%
C_1-M_2	2.193	2.241
M_1-C_2	1.940	2.088
M_1-C_1	2.089	2.171
功函数/eV	4.23(对理想表面 4.06eV)	4.43(对理想表面 4.17eV)

注: 各符号的含义见计算方法部分及图1说明.

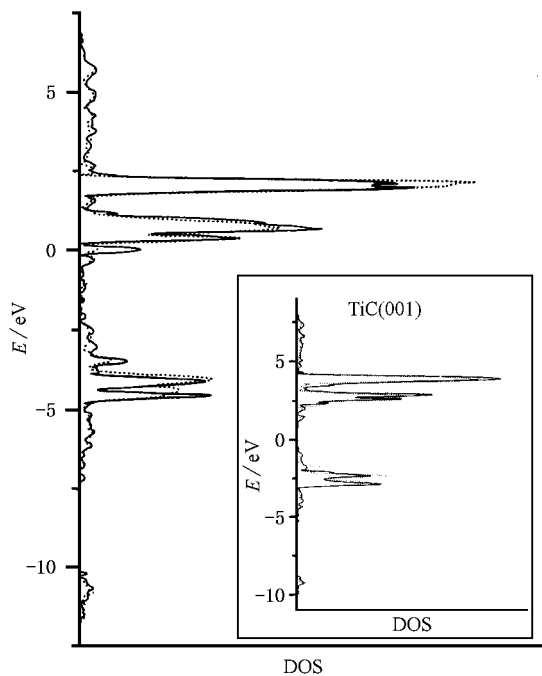
表1为 VC(001)面弛豫表面构型的优化计算结果, 并给出 TiC(001)面的计算结果^[24], 以作比较. 与 TiC(001)面类似, 相对于理想表面, 此时表层 V 原子



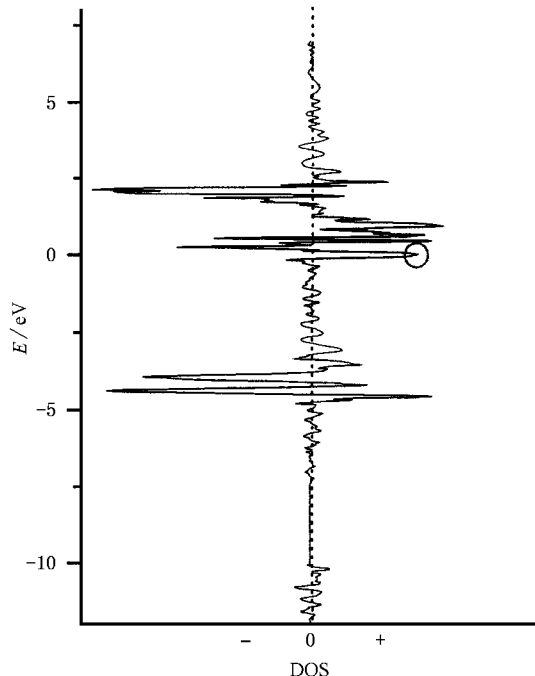
(a) VC(001) 面能带结构图



(b) TiC(001) 面能带结构图



(c) VC(001) 面总 DOS 图

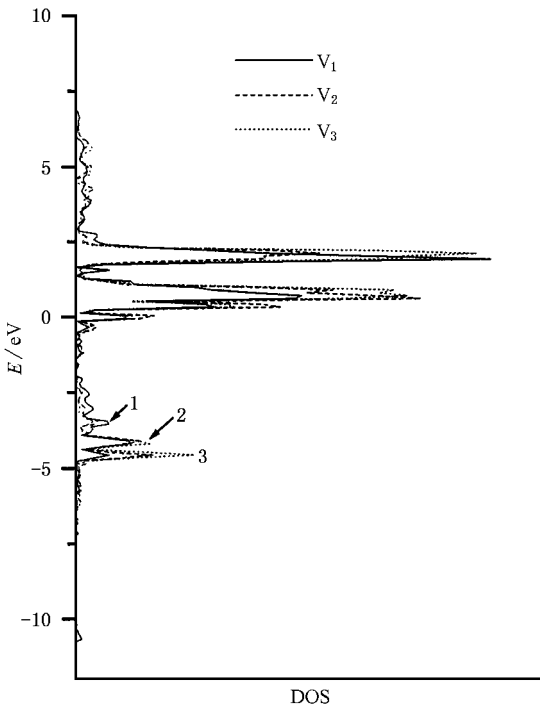


(d) VC(001) 面差 DOS 图

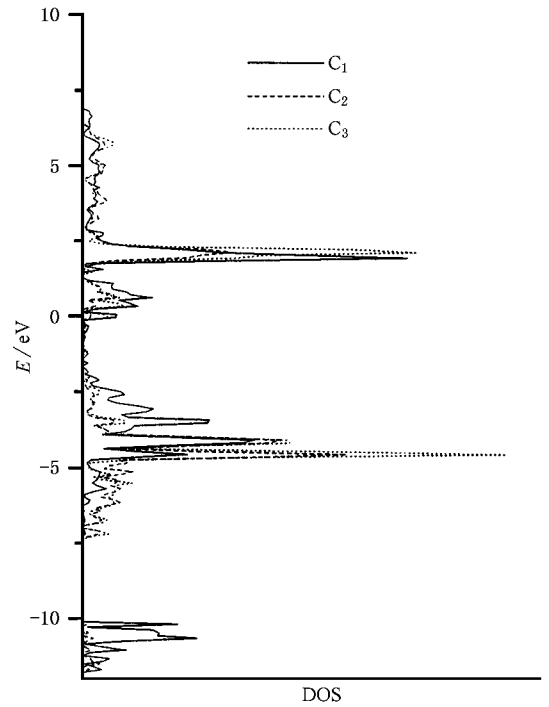
图 2 理想表面和弛豫 VC(001) 面的能带结构图及总 DOS 和差 DOS 图 虚线代表理想表面,所有图中能量坐标上的零点对应于费米能级

和 C 原子分别朝体相和真空方向位移,其位移数值较 TiC(001) 面略大些,故 VC(001) 面的皱褶程度比 TiC 高. 对照体相相应的键长,表层原子的弛豫导致 C_1-V_2 键伸长, V_1-C_2 键缩短. 值得注意的是,

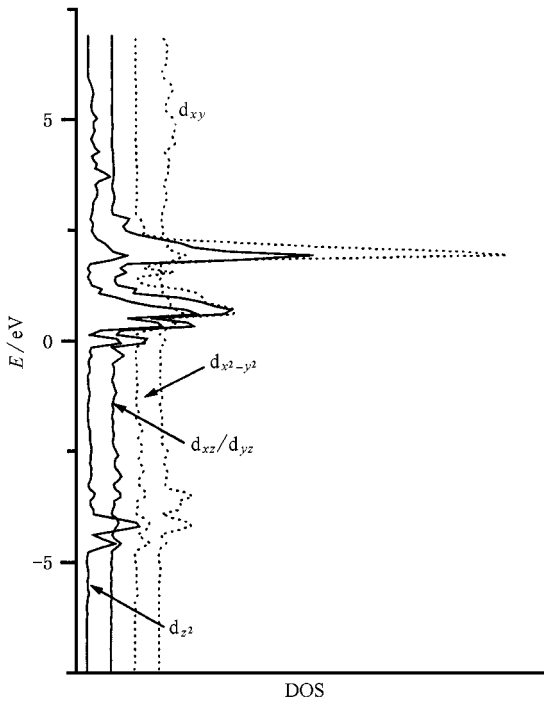
VC(001) 面表层与次表层之间键长的变化程度比 TiC 明显,因此可以判断,弛豫对 VC(001) 面电子结构的影响比 TiC 显著. 实验上,Rundgren 等人采用 LEED 能谱测量了 $VC_{0.80}(001)$ 面的构型^[13],得到 r_1



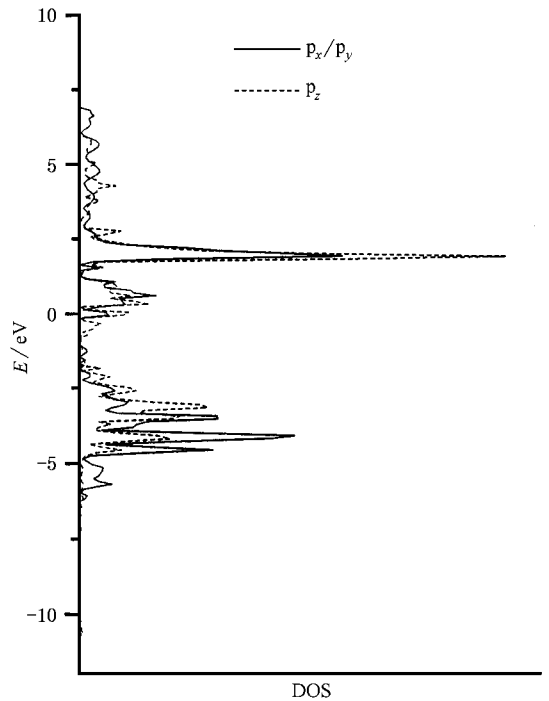
(a) V 原子 DOS 图



(b) C 原子 DOS 图



(c) V₁ 3d 轨道 DOS 图



(d) C₁ 2p 轨道 DOS 图

图 3 VQ(001) 弛豫表面分 DOS 图



和 r_2 值分别为 0.088 和 0.0075nm, 其中 r_2 值与本文的计算结果符合较好, 但 r_1 相差较大, 其原因可能

是因为样品中表层含有较多的碳缺陷造成的. 此外, 计算得到的 VQ(001) 面皱褶程度与其他类似化

合物的实验结果,例如 TaC(001)面(9%)和 VN(001)面(8%)相近,但比 HfC(001)面(5%)略大些^[9-11]. 上述结果表明,对于 MC 化合物的(001)面,均存在不同程度的表面皱褶现象,这是 MC(001)面构型上的一个共同特征.

3.2. VC(001)理想表面与弛豫表面的能带结构

有关 VC(001)面电子结构的理论研究还未见报道. 图 2(a) 给出理想表面和弛豫表面的能带图,二者的能带结构基本相似. 由图 2(a) 可见,在 -12.0—20.0eV 区域,有 I—III 三个较明显的带隙(II 为部分带隙),必须注意到,此时 E_F 处在带隙 II 的上边缘,而不像 TiC 那样处在该带隙的中部(图 2(b)),显然这是由于 V 原子具有比 Ti 原子更多的价电子造成的. VC(001)面和 TiC(001)面能带的总体结构相似,只是所处的能量位置有所不同,因此可以认为,对于 MC(001)面,也可以像体相那样,采用刚性带理论来描述其能带结构^[30],这也是 MC(001)面电子结构的一个重要特征.

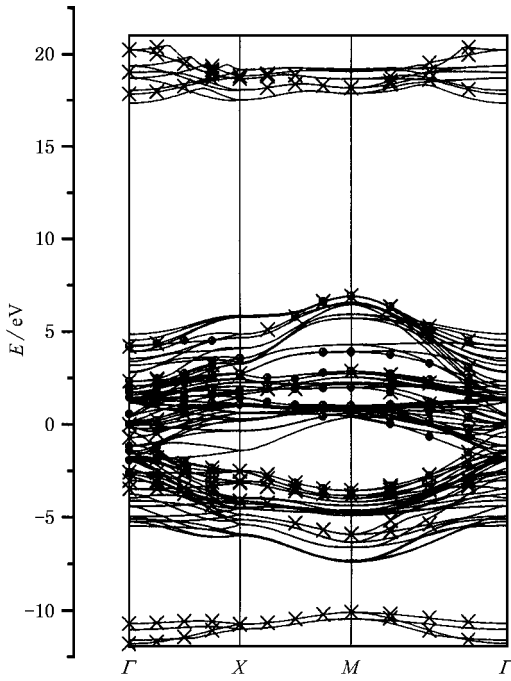
图 2(c) 给出 VC(001)面的总 DOS 图,虽然其总体外形与 TiC(001)面类似,但二者并不尽相同,主要表现在:1)对于 VC(001)面, E_F 穿越了具有较大 DOS 的区域,而在 TiC(001)面的 DOS 图中, E_F 处的 DOS 较小;2) VC(001)面的主要占据态所处位置较

TiC(001)面更远离 E_F ,但对空态则相反,更靠近 E_F . 这些现象同样可用刚性带模型来解释. 对于 VC(001)面,UPS 实验观测到紧邻 E_F 处有一吸收带^[6],此外,在 E_F 下方 3.3 和 11.7eV 附近,也存在较强的吸收峰,与 TiC(001)面相比,这些峰位置朝高束缚能方向位移了约 1.0eV,这些现象与本文的计算结果相符合. 下面将看到,对于 E_F 穿越的 DOS 峰,主要成分为表面 V 原子的 d 轨道,对于其他两个峰,分别来自 V 与 C 之间的共价作用,以及 C 的 2s 轨道. 图 2(d) 给出 VC(001)面的差 DOS 图,由图可清楚看出,表面弛豫使得被 E_F 穿越的 DOS 峰强度明显增大.

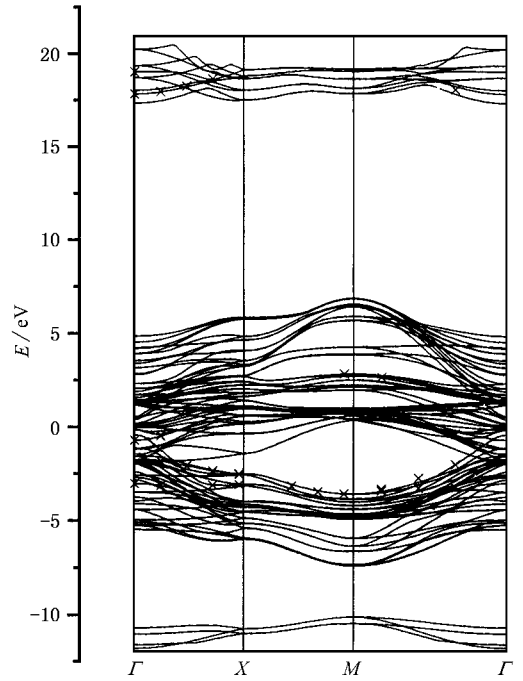
图 3 给出 VC(001)弛豫表面的部分分 DOS 图,由图 3(a) 可见,处在平板中不同层的 V 原子, DOS 分布位置相似,但大小有所不同. 在 E_F 下方均有三个较强的峰,峰 1 至峰 3,分别处在 -3.5, -4.2 和 -4.6eV 附近. 对于 V_1 原子,其电子态主要分布在峰 1 和峰 2,而其他 V 原子则主要处在峰 3 区域. 对于 C 原子(图 3(b)), C_1 原子分布情况与其他层的 C 原子差别较显著,与 V 原子类似,表层 C 原子的电子态较之体相原子更靠近 E_F . 由图 3(c) 可见,被 E_F 所穿越的 V_1 原子的 DOS 峰主要成分为 $3d_z^2$ 和 $3d_{xz}/d_{yz}$ 轨道,即以表面法线方向的 σ 或 π 型轨道为主.

表 2 VC(001)面 Mulliken 布居分析结果

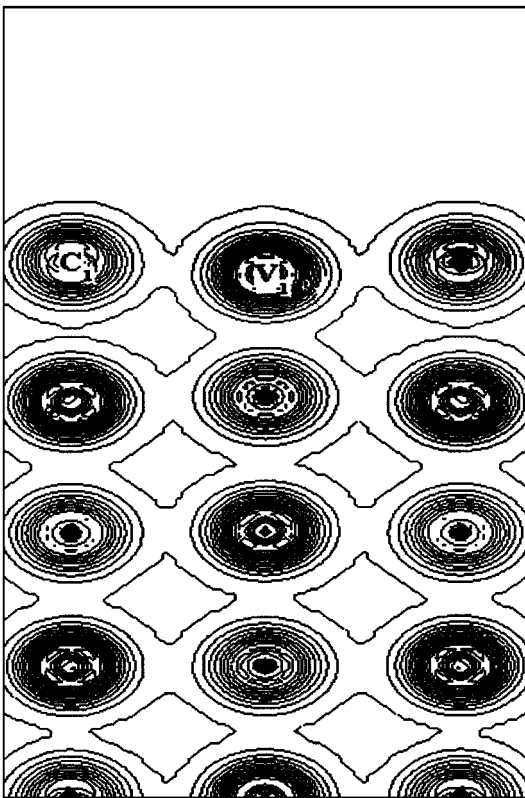
原子	-3.9—-1.0eV(峰 1)					-7.5—-3.9eV(峰 2 和峰 3)				
	弛豫表面									
	总数	d_z^2	d_{xz}/d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	总数	d_z^2	d_{xz}/d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}
V_1	1.808	0.233	0.320	0.355	0.550	0.799	0.258	0.108	0.158	0.125
V_2	1.086	0.341	0.214	0.163	0.139	1.391	0.268	0.206	0.218	0.433
V_3	0.970	0.134	0.235	0.185	0.169	1.527	0.420	0.193	0.229	0.431
	总数	p_x/p_y	p_z				p_x/p_y	p_z		
C_1	2.378	0.699	0.942			1.201	0.487	0.176		
C_2	0.691	0.238	0.208			3.065	1.005	1.026		
C_3	0.779	0.261	0.249			2.942	0.812	0.977		
理想表面										
	总数	d_z^2	d_{xz}/d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	总数	d_z^2	d_{xz}/d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}
V_1	1.503	0.222	0.269	0.344	0.374	0.930	0.230	0.105	0.172	0.276
V_2	0.998	0.265	0.181	0.193	0.163	1.475	0.343	0.215	0.212	0.434
V_3	0.980	0.150	0.212	0.196	0.195	1.485	0.415	0.195	0.212	0.407
	总数	p_x/p_y	p_z				p_x/p_y	p_z		
C_1	1.924	0.539	0.819			1.798	0.675	0.397		
C_2	0.862	0.289	0.279			2.866	0.946	0.943		
C_3	0.862	0.293	0.266			2.815	0.920	0.940		



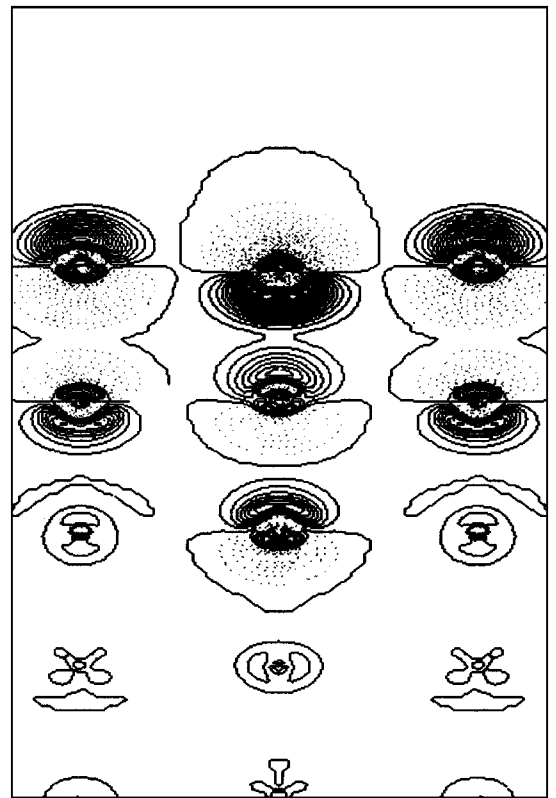
(a) $V_j(\square)$ 和 $C_j(\times)$ 原子能带分布图



(b) $C_j 2P_z$ 轨道能带分布图



(c) $V\text{C}(001)$ 弛豫表面总电荷密度图



(d) $V\text{C}(001)$ 弛豫表面差电荷密度图 ——和.....分别代表电荷密度的增加和减少

图4 $V\text{C}(001)$ 弛豫表面的能带结构分解图

表2 给出 $V\text{C}(001)$ 面 Mulliken 布居分析的结果.

本文主要关注的是图3 中峰1、峰2 和峰3 各区域的

电子填充情况. 对于峰 1, 其主要成分为表层原子的成分, 尤其是 C_1 原子. 与体相原子相比, V_1 原子的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道布居数增加明显, 对于 C_1 原子, 其 $2p_z$ 轨道电子数也显著增加. 对于峰 2 和峰 3 区域, 主要成分为体相原子的贡献. 上述结果表明, $VCr(001)$ 面的表面态主要集中在峰 1 区域, 在该区域表面 V_1 和 C_1 原子的贡献均较大, 其中 C_1 的 $2p_z$ 轨道成分相对较多, 由图 3(d) 可见, C_1 的 $2p_z$ 主要分布在约 -3.0eV 附近. 与理想表面相比, 弛豫使得峰 1 中表层原子的成分增多. 值得注意的是, 在 $TiCr(001)$ 面, 弛豫造成表面态中 C_1 原子成分增大, 但对 Ti_1 原子影响不大, 而对 $VCr(001)$ 面, 由表 2 可见, 弛豫对 C_1 和 V_1 原子均有较大影响, 例如此时 V_1 原子布居数要比理想表面多了约 $0.3 e$, 增加幅度与 C_1 原子相近.

上述结果表明, 对于 $VCr(001)$ 面, 其表面态主要处在 -3.0eV 附近, 该位置比 $TiCr(001)$ 面 (-2.3eV) 更远离 E_F , 但却与具有相同价电子数的 $TiNi(001)$ 面 (约 -2.9eV) 相近. 图 4 给出 $VCr(001)$ 面的能带结构分解图. 由图 4(a) 的表层原子的能带分布情况可见, 对于紧邻 E_F 的能带中, V_1 原子也有较大贡献, 故可以判断除了上述主要来自表层 C 原子的表面态外, 还有以表层 V 原子 $3d$ 轨道为主的表面态. 图 4(b) 给出以表面 C 原子 $2p_z$ 轨道为主要成分的能带分布情况, 可以看出这些能带主要处在 E_F 处带隙的带底附近, 这与 $TiCr(001)$ 面类似. 在实验上, Hakansson 等人采用 ARPES 观测到 $VCr(001)$ 面的表面态主要处在 -2.0eV 区域 (在布里渊区的 $\Gamma \rightarrow X$ 区间)^[31], 这与本文的计算结果一致.

3.3. $VCr(001)$ 表面电荷分布与表面芯能级位移 (SCLS)

图 4(c) 和 (d) 分别给出 $VCr(001)$ 弛豫表面的总电荷密度图和差电荷密度图, 其中差电荷密度图定义为弛豫表面与理想表面电荷密度之间的差值. 由图可见, 表面弛豫使得表面 C 原子在真空一侧的电荷密度增大明显, 对于表面 V 原子则电荷增大大部分分布在靠近体相一侧. 由图 4(d) 可清楚看出, 弛豫后 C_1-V_2 键将被削弱, 而 V_1-C_2 键将得到增强, 这与前面的分析结果一致. 由于表面弛豫使得表层 C 原子的电荷密度在真空一侧得到增强, 同时 $VCr(001)$ 面表面态又以表层 C 原子的成分为主, 因

此这将造成 $VCr(001)$ 弛豫表面的功函数要比理想表面大, 其数值分别为 4.23 和 4.06eV , 但由于 $VCr(001)$ 面表面态中还含有较多的 V 原子成分, 故此时功函数的增加程度没有 $TiCr(001)$ 面那么显著 (表 1).

表 3 给出 $VCr(001)$ 理想表面和弛豫表面各原子所带的电荷. 对于理想表面, 各层的总电荷 (即同一层内 V 和 C 原子电荷的加和) 接近零, 故理想表面可以认为是电中性的. 对于弛豫表面, 其表层带有较明显的正电荷, 这表明有部分电子从表层转移到体相, 因此皱褶表面具有较大的表面偶极矩. 显然这种电子转移的原因在于弛豫后表层原子化学环境改变的结果. 与理想表面相比, 弛豫表面的 V_1 原子电荷改变不大, 但 C_1 原子所带的负电荷减小明显, 布居分析结果表明, 该电荷减小的主要来源是 C_1 的 $2p_z$ 轨道, 这也是弛豫导致 C_1-V_2 键被削弱的结果.

表 3 $VCr(001)$ 面的电荷分布以及 V $2p$ 和 C $1s$ 轨道的表面芯能级位移

原子	原子电荷		SCLS/eV	
	理想表面	弛豫表面	理想表面	弛豫表面
V_1	1.801	1.809	-0.20	-0.15 (-0.14 ^a)
C_1	-1.799	-1.711	-0.23	-0.43 (-0.20 ^a , -0.33 ^b)
V_2	1.817	1.773	+0.07	-0.01
C_2	-1.818	-1.855	+0.10	-0.16

a 为用热力学模型的计算结果^[32]; b 为实验结果^[33].

$VCr(001)$ 面表层及次表层原子的 SCLS 计算值见表 3, SCLS 定义为处于表层的原子的芯能级相对于体相原子芯能级的差值. 对于固体表面, SCLS 的确定可以提供表面电子结构的信息, 此外也有助于表面化学反应的研究, 因为分子吸附在表面不同位置上时, 对吸附位置上原子的芯能级影响不同. 表 3 给出处在不同位置上 V $2p$ 和 C $1s$ 轨道的能级位移值, 并给出采用热力学方法所得的数值和实验结果^[32,33]. 无论是理想表面还是弛豫表面, 本文的计算结果表明, 表层 V 和 C 原子的芯能级均往低束缚能方向发生了位移, 其中对于 C_1 原子的 $1s$ 能级位移显著. 对于次外层原子, 表面弛豫对 SCLS 影响较大, 在理想表面时朝高束缚能方向位移, 但在弛豫表面则朝相反方向移动. 与采用热力学方法所得结果相比, 其预测的位移方向与本文从头计算结果相一致, 但后者对 C_1 原子的 SCLS 估计数值明显偏低, 这与其未考虑表面弛豫以及组成原子本身性质的影响

有关。在实验方面, Johansson 小组采用同步辐射技术测定了 VQ(001) 面的表面芯能级位移^[33], 由于仪器分辨率的限制 ($\geq 0.2\text{eV}$), 对于 V_1 原子, 实验上未能观测到其 $2p$ 轨道的 SCLS; 对于 C_1 原子 $1s$ 能级的位移值 (0.33eV) 和方向均与本文的计算结果相符合。

4. 结 论

本文采用第一性原理方法对 VQ(001) 面的表面构型及能带结构进行了研究, 并结合对 TiQ(001) 面的研究结果, 表明对于 MC 化合物的(001)面, 表面弛豫后均形成表面皱褶, 而且表层原子的弛豫方向均为 M 原子和 C 原子分别朝体相和真空方向移动。只是表层原子的位移大小与表面组成有关, 由理论计算和实验结果可知, 当 M 为 V 族元素时, 其(001)面的皱褶程度要较 IV 族时来得大些, 因而, 与理想表面相比, 表面弛豫对 V 族 MC 化合物(001)面电子结构的影响更为显著。除了上述表面构型上的相似

性外, MQ(001) 面的能带结构也有相似的特征, 本文计算结果表明, MQ(001) 面的能带结构符合刚性带理论模型。

对于 VQ(001) 面, 其表面态主要处在 -3.0eV 附近, 其主要成分仍为 C_1 原子的 $2p_z$ 轨道, 这与 TiQ(001) 面相类似。但由于 V 原子具有比 Ti 原子更多的价电子, 使得另一个以 V_1 的 $3d$ 轨道成分为主的表面态出现在 E_F 处, 由于该表面态以表面法线方向的轨道 ($3d_z^2$ 和 $3d_{xz}/d_{yz}$) 为主要成分, 因此在表面反应中将起到重要作用, 也正是由于 VQ(001) 面的表面态中含有较多的金属成分, 使其表面吸附行为与 TiQ(001) 面有所不同, 尽管二者表面构型相似^[3-8]。例如 O_2 原子在 TiQ 和 VQ(001) 表面上均发生解离, 但 O 原子的吸附位置并不相同。对于 TiQ(001) 面, O 原子倾向于吸附在表层 C 原子上, 通过释放出 CO_x , 从而导致表面的氧化, 而对于 VQ(001) 面, 由于 V 原子具有更多的价 d 电子, 通过形成 $V=O$ 键来阻止表面的进一步氧化^[3]。

- [1] Chen J G 1996 *Chem. Rev.* **96** 1477
- [2] Chen J G 1997 *Surf. Sci. Rep.* **30** 1
- [3] Frantz P and Didziulis S V 1998 *Surf. Sci.* **412/413** 384
- [4] Merrill P B, Perry S S, Frantz P and Didziulis S V 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 7606
- [5] Didziulis S V, Frantz P, Perry S S, El-bjeirami O, Imaduddin S and Merrill P B 1998 *J. Phys. Chem. B* **103** 11129
- [6] Didziulis S V, Frantz P, Fernandez-Torres L C, Guenard R L, El-bjeirami O and Perry S S 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 5196
- [7] Fernandez-Torres L C, Perry S S and Didziulis S V 2002 *Surf. Sci.* **511** 121
- [8] Didziulis S V, Butcher K D and Didziulis S V 2003 *Inorg. Chem.* **42** 7766
- [9] Noonan J R, Davies H L and Gruzalski G R 1987 *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** 787
- [10] Gruzalski G R, Zehner D M, Noonan J R, Davies H L, Didio R A and Muller K 1989 *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** 2054
- [11] Gauthier Y, Joly Y, Rundgren J, Johansson L I and Wincott P 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9328
- [12] Kido Y, Nishimura T, Hoshino Y, Otani S and Souda R 2000 *Phys. Rev. B* **61** 1748
- [13] Rundgren J, Gauthier Y and Johansson L I 1997 *Surf. Sci.* **389** 251
- [14] Lindberg P A P and Johansson L I 1987 *Surf. Sci.* **192** 366
- [15] Lindberg P A P, Johansson L I, Lindstrom J B, Persson P E S, Law D S L and Christensen A N 1987 *Phys. Rev. B* **36** 6343
- [16] Edamoto K, Maehama S, Miyazaki E and Kato H 1989 *Phys. Rev. B* **39** 7461
- [17] Lindberg P A P, Johansson L I, Lindstrom J B and Law D S L 1987 *Surf. Sci.* **189/190** 751
- [18] Tomasek M *et al* 1980 *Chem. Commun.* **45** 1317
- [19] Pick S and Tomasek M 1989 *Int. J. Quantum Chem.* **36** 157
- [20] Price D L, Wills J M and Copper B R 1993 *Phys. Rev. B* **48** 15301
- [21] Price D L, Wills J M and Cooper B R 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3375
- [22] Kobayashi K 2001 *Surf. Sci.* **493** 665
- [23] Tan K E, Horsfield A P, Manh D N, Pettifor D G and Sutton A P 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 90
- [24] Zhang Y F and Li J Q 2003 *J. Chin. Chem. Soc.* **50** 517
- [25] Saunders V R, Dovesi R, Roetti C, Causa M, Harrison N M, Orlando R and Zicovich-Wilson C M 1998 *CRYSTAL98 User's Manual* (Torino: University of Torino)
- [26] Zhang Y F, Li J Q and Zhou L X 2001 *Surf. Sci.* **488** 256
- [27] Zhang Y F, Li J Q, Chen W K and Zhou L X 2002 *Acta Chem. Sin.* **60** 1798 (in Chinese) [章永凡、李俊、陈文凯、周立新 2002 化学学报 **60** 1798]
- [28] Zhang Y F and Liu Z F 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 11435
- [29] Zhang Y F, Li J Q, Zhou L X and Xiang S C 2002 *Solid State Commun.* **121** 411
- [30] Zhang Y F, Lin W, Wang W F and Li J Q 2004 *Acta Chem. Sin.* **62** 1041 (in Chinese) [章永凡、林伟、王文峰、李俊 2004 化学学报 **62** 1041]

- [31] Hakansson K L , Johansson L I , Wincott P L and Law D S L 1991
Surf. Sci. **258** 389
- [32] Hakansson K L , Johansson L I , Hammar M and Göthelid M 1993

- Phys. Rev. B* **47** 10769
- [33] Johansson L I 1995 *Surf. Sci. Rep.* **21** 177

A first principle study on the geometry and the electronic structures of $V\text{C}(001)$ relaxed surface^{*}

Zhang Yong-Fan^{1,2)} Ding Kai-Ning¹⁾ Lin Wei¹⁾ Li Jun-Qian^{1,2)}

¹⁾*Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China*

²⁾*State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Fuzhou 350002, China*

(Received 21 June 2004 ; revised manuscript received 30 August 2004)

Abstract

By using the first principle method, the geometry and electronic structures of the clean $V\text{C}(001)$ surface are investigated. Similar to the $\text{TiC}(001)$ surface, the relaxation of the $V\text{C}(001)$ surface leads to the C and V atoms on the top layer move outward and inward, respectively. Results of band structure calculation show that the band structures of transition metal (001) surfaces can be well described by the rigid band model. For the $V\text{C}(001)$ surface, the surface states are mainly located around 3.0eV below the Fermi level, and mainly originate from the $2p_z$ orbital of C atom in the top layer. In addition, the surface states derived from the top layer V 3d orbitals are also observed near the Fermi level. Since these states contain significant contributions of those 3d orbitals vertical to the surface ($3d_z^2$ and $3d_{xz}/d_{yz}$), which will play important roles in the surface reactions, it could be expected that the $V\text{C}(001)$ surface exhibits different surface reactivity compared with the $\text{TiC}(001)$ surface.

Keywords transition metal carbides, surface states, band structures

PACC : 7280G, 7470E, 7320A

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 29973006 and 20303002), the Major Program of the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant No. 2002F010), and the Foundation from the Education Bureau of Fujian Province, China (Grant No. K02012).