

杂质对吸附系统 O/Rh_xPt_{1-x} 衬底合金(110)表面偏析的影响*

张 辉^{1)†} 张国英¹⁾ 何君琦¹⁾²⁾ 王 丹¹⁾ 杨 爽¹⁾

1) 沈阳师范大学实验中心, 沈阳 110034)

2) 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

(2007 年 3 月 14 日收到, 2007 年 7 月 16 日收到修改稿)

构造了考虑吸附与偏析相互作用情况下无序二元合金 Rh_xPt_{1-x} (110) 吸附氧表面的原子集团模型, 其中 O 的覆盖度为 0.5, 构造了考虑杂质 Ni, Cu, W 对合金可能产生影响的吸附表面原子集团模型, 杂质的掺入采用替位式. 应用 recursion 方法计算了合金表面的环境敏感镶嵌能和电子结构. 环境敏感镶嵌能计算表明杂质 Ni, Cu 和 W 均使 O 吸附 Rh_xPt_{1-x} (110) 合金表面偏析情况发生逆转, Ni 对 Rh-Pt 合金偏析的影响最大, 其次是 Cu, W 对合金偏析的影响最小, 电子结构计算表明杂质 Ni, Cu, W 存在于合金表面时, 使 Rh 与 O 的共价相互作用减弱, 使表面偏析发生逆转, Pt 再次偏析于表面.

关键词: 化学吸附, 表面偏析, recursion 方法, 态密度

PACC: 6822, 8265M, 6170R

1. 引 言

铑、铂是重要的贵金属, 具有高的热稳定性、耐腐蚀性等优良特征, 被广泛应用于催化、电镀、高温测量等诸多领域^[1], 尤其可以用在消除对人体有害的汽车尾气 NO 和 CO 的氧化反应中^[2]. 在此类反应中, O 在铑、铂表面的吸附性质对氧化反应具有重要影响. 与金属相比, 合金的催化作用更为突出, 而存在杂质的合金更接近实际情况, 因而研究杂质对 O 吸附情况下无序二元合金 Rh-Pt(110) 表面偏析的影响就显得十分必要. 化学吸附与表面偏析之间具有强烈地耦合作用^[3], 而杂质的出现又必然会与吸附质发生相互作用, 并在一定程度上改变表面的性质, 因此, 研究杂质对 O 吸附 Rh-Pt 合金表面偏析的影响对于揭示合金表面的吸附机理以及研制新型催化剂等方面都有着重要的理论和实际意义.

2. 模型和方法

2.1. 模型的构造

为了研究过渡金属杂质对 Rh_xPt_{1-x} 合金表面 O 吸附及表面偏析的影响, 我们分别构造了考虑和不考虑吸附与偏析相互作用时 O 吸附的 Rh-Pt 合金表面(图 1) O 吸附于存在杂质的 Rh-Pt 合金表面的原子模型(图 2). 对于存在表面偏析时, O 吸附的 Rh_xPt_{1-x} ($x=0.7$) 合金表面的原子团构造模型如下:

1) 以晶格常数 $a = 0.7 \times a_{Rh} + 0.3 \times a_{Pt}$ ($a_{Rh} = 0.38 \text{ nm}$, $a_{Pt} = 0.39 \text{ nm}$) 建一面心立方的晶包, 通过晶包平移得到一个具有 512 个晶包 1241 个原子的大原子团.

2) 根据 O 吸附于 Rh-Pt 合金表面时表面三层(表面偏析且 O 吸附对其有影响)的原子百分比, 应用随机函数, 通过计算机编程, 使 Rh, Pt 按比例随机占据格点位置, 得到考虑 O 对偏析影响后 Rh_xPt_{1-x} ($x=0.7$) 合金(110) 表面模型.

3) 采取 O 原子芯位吸附于(110) 表面, 吸附结构为 (2×2) , 覆盖度为 0.5, O 原子与(110) 表面的距离为 0.085 nm, 将 O 原子坐标加到表面上, 至此我们

* 国家自然科学基金(批准号 50571071, 50671069)和辽宁省教育厅科学研究计划(批准号 2006T125, 20060807)资助的课题.

† E-mail: huizhangking@sina.com

就得到了考虑吸附与偏析相互作用的原子集团模型(图 1 图中大圆套着小圆圈,小的是吸附于表面 O 的投影,大圆圈是 Rh)。对于不考虑杂质对表面 O 吸附和表面偏析影响的原子结构模型,即是在以上构造的 O 吸附于 Rh-Pt 合金表面上,将 O 的近邻原子 Rh 或 Pt 替换为杂质(Ni, Cu, W)(图 2)。

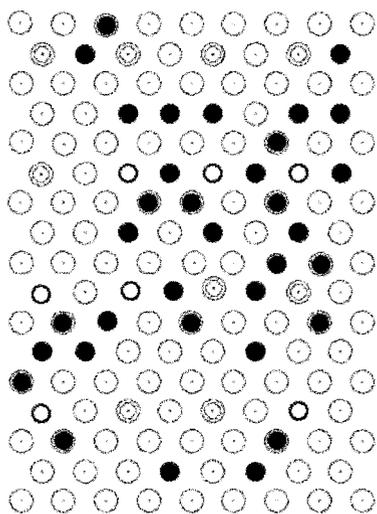


图 1 考虑 O 对偏析影响后 Rh_xPt_{1-x}($x=0.7$) 合金(110) 表面模型(Z 方向的多层投影)(○代表 Rh 原子,●代表 Pt 原子,○代表 O 原子)

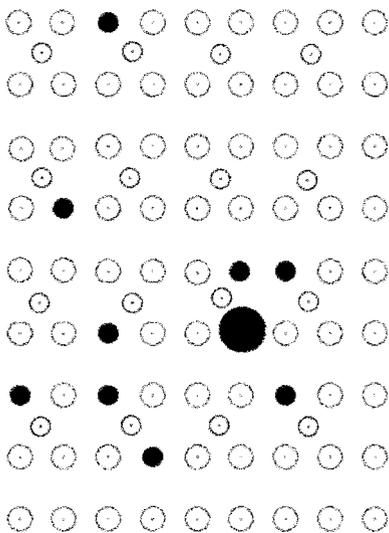


图 2 杂质对表面 O 吸附和表面偏析无影响的原子结构模型(在 Z 方向的单层投影)(●代表杂质原子,○代表 Rh 原子,●代表 Pt 原子,○代表 O 原子)

2.2. 理论方法

本文应用的是 recursion^[4]方法,此方法适合于

讨论非完整系统如含点缺陷、位错^[5]、层错等和非周期性系统如非晶、准晶、表面、界面^[6,7]等的电子结构。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角化的。由此定义的真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,原子团中所有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^[8]。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^[8],链长取为 30。Ni, Cu, W, Pt 和 Rh 的价电子组态取为 $3d^8 4s^2 3d^{10} 4s^1 5d^4 6s^2 5d^8 6s^2$ 和 $4d^7 5s^2$; O 的电子组态取为 $2s^2 2p^4$ 。

在 Recursion 方法和紧束缚框架下, L 格点的结构能定义 E_f 由下式确定:

$$U_l = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{E_f} E n_{\alpha}(E) \lambda dE, \quad (3)$$

体系的费米能级为

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

Z 为所选结构中所有原子在孤立状态时的总价电子数,体系的总结构能可写为

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

当不存在杂质时,表面层原子的环境敏感镶嵌能可表示为

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

当表面存在杂质时,表面层原子的环境敏感镶嵌能可表示为

$$E_{\text{ESE}} = \frac{1}{m(n-1)} \times [E^i - E^{\text{cl}} - (n-1)E_f^i - E_f^{\text{ip}} + nE_f] \quad (7)$$

式中 m 是用于总结构能计算的原子数,其中 E^i, E^{cl}

分别是包含吸附质在内的考虑和不考虑某种原子(例如 Rh 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 Rh 原子), E_f^i , E_f^j 分别是在表面偏析的原子和另一种原子孤立时的原子能, E_f^p 是杂质(Ni, Cu, W)孤立时的原子能.

3. 结果与讨论

3.1. 杂质 Cu, Ni, W 对 O 吸附情况下 Rh-Pt 合金表面偏析的影响

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. 为了考虑 Ni, Cu, W 对 Rh-Pt 合金表面偏析的影响, 本文对于每一种杂质分别计算了下面几种情况下 Rh, Pt 元素在表面偏析的环境敏感镶嵌能 (E_{ESE}):

情况 1 不含杂质(O 吸附, 考虑吸附与偏析相互作用);

情况 2 假设杂质对偏析无影响(掺杂, O 吸附, 只考虑吸附与偏析相互作用).

计算结果见表 1.

表 1 环境敏感镶嵌能的计算

E_{ESE}/eV	Rh	Pt	ΔE_{ESE}
不含杂质	-0.1024	0.1452	0.2476
掺 Ni	0.7458	0.5507	0.1950
掺 Cu	1.9806	1.8126	0.1680
掺 W	-2.5696	-2.6209	0.0513

从表 1 可以看出: 不含杂质时, Rh 的 E_{ESE} 值为负, Pt 的 E_{ESE} 值为正, 说明 Rh 在表面偏析. 当表面存在杂质 Ni, Cu 时, Pt 与 Rh 的 E_{ESE} 值均为正, 但 Pt 的 E_{ESE} 值比 Rh 的 E_{ESE} 值小, 说明 Ni, Cu 杂质倾向于在表面偏析, 且使 Pt 相对于 Rh 在表面的偏析, 即 Ni, Cu 使 O 吸附情况下 Rh-Pt 合金表面偏析情况发生了逆转. 对于存在 W 杂质的情况, Pt 与 Rh 的 E_{ESE} 值均为负, 且 Pt 的 E_{ESE} 值更小, 说明 W 杂质不在表面偏析, Pt 相对于 Rh 在表面的偏析. 比较各种情况的 ΔE_{ESE} 可知: Ni 对 Rh-Pt 合金偏析的影响最大, 其次是 Cu, 而 W 对合金偏析的影响最小.

当不存在杂质时, 由于所选的 O 的近邻原子不同, 我们的计算结果与文献 [9] 中的数据有所不同,

但得到的结论是一致的.

当杂质存在时, 为什么会使合金表面吸附发生反转呢? 张莹等^[10]认为 O 与合金表面的吸附过程, 实际上是 O 与衬底的电子交换作用过程. 当 Ni, Cu, W 替换 Rh 后, 由于 Ni, Cu, W 的电负性小于 Rh, 因此与 O 的相互作用增大, 使 O 的电子向 Ni, Cu 或 W 一侧偏移, 这样 O 近邻的 Pt 以及其他 Rh 原子与 O 的相互作用相应减弱, 即 Rh, Pt 受表面吸附的氧的作用减小, 它们又回到接近清洁表面的情况, 所以 Pt 在表面偏析, 而不是像存在 O 吸附那样 Rh 在表面偏析, 与前人的结果是一致的.

3.2. 从电子结构看杂质对 O 吸附情况下 Rh-Pt 合金(110)表面偏析的影响

为了比较, 我们计算了掺杂前后 Rh-Pt 合金的单个原子的局域态密度(LDOS). 图 3(a)(b)(c)和(a')(b')(c')分别为 Rh 原子和 Pt 原子的 LDOS. 其中 B 代表掺杂前 Rh 或 Pt 原子的 LDOS 曲线; F, D, H 分别代表掺 Ni, 掺 Cu, 掺 W 后 Rh 或 Pt 原子的 LDOS 曲线.

由图 3 可知, Rh, Pt 原子在掺杂前后低于费米能级的双峰主要是 d 轨道电子的贡献. 在 0 eV 附近的小峰是 s 轨道电子的贡献. 掺杂后 Rh 原子的双峰有所升高, 而 Pt 原子的双峰变化不大.

比较 B 曲线可知, 掺杂前 Rh 的双峰位置比 Pt 低, 宽度比 Pt 窄, 说明 Rh 的 d 电子比 Pt 少, Pt 在表面偏析可以使合金的表面能下降, 这就解释了在没有 O 吸附时 Pt 在表面偏析, 在有 O 吸附时, 由于 Rh 比 Pt 更容易接受电子而与 O 形成共价键, 这样, 当有 O 吸附时 Rh 就能处于表面.

图 3(a')(b')(c')为掺 Ni, 掺 Cu 和掺 W 之前和之后 Pt 的 LDOS 曲线, 由于掺杂对 Pt 的影响较小, 且坐标精度有限, 故两条线重合在一起, 现将峰值用数字加以标注, 从而避免影响整个结果的分析.

比较 F, D, H 各曲线可知, 掺 Ni, 掺 Cu 和掺 W 均使 Rh 原子的局域态密度低能区电子态密度升高, 说明 Rh 不再失去电子, O 主要从 Ni, Cu 或 W 处得电子, 即 O 对 Rh 影响降低, 掺杂对 Pt 原子的态密度影响不大. 杂质原子置换 Rh 以后, 由于 Rh 原子的失电子能力减弱, 因此与 O 原子的共价作用降低, 因而导致在表面的 Rh 原子减少, Pt 原子增多, 即使表面偏析发生反转, 这与上面环境敏感镶嵌能的讨论是一致的.

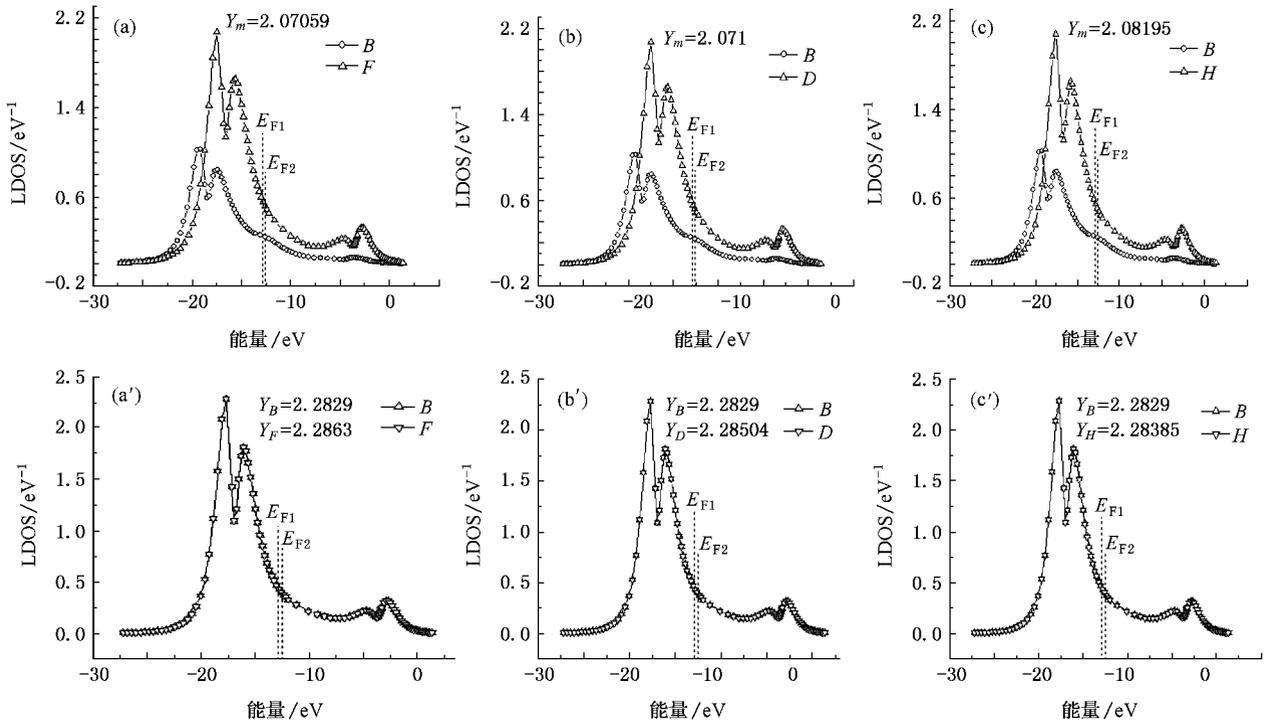


图3 Rh原子的LDOS(a)(b)(c),Pt元素的LDOS(a')(b')(c')(其中B代表掺杂前,F代表掺Ni,D代表掺Cu,H代表掺W, E_{F1} 和 E_{F2} 分别代表掺杂前以及掺Cu后合金表面的费米能级)

3.3. 从实验结果讨论 O/Rh_xPt_{1-x} 合金表面偏析现象

在合金表面吸附与偏析的研究中,贾孟秋等人^[11]的实验结果表明:Rh增加,吸附能力也相应增加.也就是说Rh在合金表面的偏析能够促进合金对吸附质的吸附,这也是Rh与吸附质之间相互作用的结果.而当Rh-Pt合金中的杂质使得这种相互作用减弱时,必然导致Rh数量的减少,在此情况下,Pt的数量相应的增加,最终结果为Pt在合金表面偏析.这与本文的研究结果相同.

4. 结 论

利用计算机编程构造出了考虑吸附与偏析相互

作用下无序二元合金 Rh_xPt_{1-x} (110)吸附氧表面的原子集团模型,其中O的覆盖度为0.5;构造了考虑杂质Cu,Ni,W对合金可能产生影响的吸附表面原子集团模型,杂质的掺入采用替位式.应用recursion方法计算了合金表面的电子结构和环境敏感镶嵌能,得出以下两点结论:

1. 环境敏感镶嵌能计算表明杂质Ni,Cu和W均使O吸附 Rh_xPt_{1-x} (110)合金表面偏析情况发生逆转,Ni对Rh-Pt合金偏析的影响最大,其次是Cu,W对合金偏析的影响最小.

2. 电子结构计算表明杂质Ni,Cu,W存在于合金表面时,使Rh与O的共价相互作用减弱,使表面偏析发生逆转,Pt再次偏析于表面.

- [1] Robson G C 1985 *Platinum* (London:Matthey) p1
 [2] Comelli G,Phanak V R,Kiskinova M,Pangher N 1992 *Surf. Sci.* 7 260
 [3] Zhang H,Zhang G Y,Li X 2005 *Chin. Phys. Lett.* 22 675

- [4] Haydock R 1980 *Solid State Physics* 35 (New York: Academic Press) p 216
 [5] Zhang G Y,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]

- [6] Zhang G Y ,Liu G L ,Zeng M G ,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]
- [7] Liu G L ,Li Y D 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2264 (in Chinese)[刘贵立、李荣德 2003 物理学报 **52** 2264]
- [8] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* (San Francisco :Freeman) p551
- [9] Zhang H ,Zhang G Y ,Wang R D ,Zhong B 2006 *Chin. Phys. Lett.* **15** 641
- [10] Zhang Y ,Sun J F 1998 *J. Atomic Molec. Phys.* **15** 371 (in Chinese)[张莹、孙金锋 1998 原子与分子物理学报 **15** 371]
- [11] Jia M Q ,Xu C Y ,Xue C X ,Mereck II A M 2001 *J. Chem. Indus. Eng.* **52** 440 (in Chinese)[贾梦秋、徐春艳、薛传薪、Mereck II A M 2001 化工学报 **52** 440]

The influence of impurities on segregation of the (110) surface of O/Rh_xPt_{1-x} alloy system^{*}

Zhang Hui^{1)†} Zhang Guo-Ying¹⁾ He Jun-Qi¹⁾²⁾ Wang Dan¹⁾ Yang Shuang¹⁾

¹ *Center of Experimentation ,Shenyang Normal University ,Shenyang 110034 ,China*

² *Harbin Institute of Technology ,Harbin 150001 ,China*

(Received 14 March 2007 ; revised manuscript received 16 July 2007)

Abstract

The atomic cluster models of (110) surface of Rh_xPt_{1-x} disordered binary alloy were constructed under the condition that there is interaction between adsorption and segregation. The coverage of O is 0.5. Also ,the models that may have an impact on the alloy debased with Cu ,Ni and W were set up by computer respectively. It followed that impurities replaced every Rh which should be the nearest neighbor of O. The environment sensitive inlaid energy (E_{ESE}) and the electronic structure of the alloy surface doped with Cu ,Ni and W was calculated by recursion method. The results of E_{ESE} show that , the influence of Ni ,Cu and W on Rh-Pt alloy are all to reverse the segregation of the alloy surface. Furthermore ,Ni is the most effective impurity ,and then Cu and W. Doped with impurities Cu ,Ni and W ,the covalent interaction between Rh and O is reduced ,which reverses the surface segregation ,so Pt segregates on the surface.

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

PACC : 6822 , 8265M , 6170R

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50571071 ,50671069) and the Science Research Program of Education Bureau of Liaoning Province , China (Grant Nos. 2006T125 ,20060807).

[†] E-mail : huizhangking@sina.com