

Cu(100) 表面 CO 分子单层膜的原子结构*

吴太权^{1)†} 王新燕¹⁾ 焦志伟¹⁾ 罗宏雷¹⁾ 朱萍²⁾

1) (中国计量学院理学院物理系, 杭州 310018)

2) (浙江大学物理学系, 杭州 310027)

(2012年12月15日收到; 2013年5月21日收到修改稿)

利用第一性原理研究了覆盖度分别为 1.00, 0.50 和 0.25 ML 时 CO 分子单层膜在 Cu(100) 表面的吸附系统. 计算表明 CO 分子对不稳定. 获得了 CO 分子单层膜在虚拟 Cu(100) 表面的原子结构, 以及 CO 分子单层膜在 Cu(100) 表面吸附系统的原子结构. 当 CO 分子单层膜在 Cu(100) 表面的三个吸附位吸附, 覆盖度为 1.00 ML 时, 顶位和桥位都稳定, 而空心位不稳定; 覆盖度为 0.50 和 0.25 ML 时, 三个吸附位都稳定. 比较吸附前后 CO 分子单层膜的原子结构, 可知 CO 分子和 Cu(100) 表面的相互作用强于 CO 分子单层膜之间的相互作用.

关键词: CO 分子单层膜, 自组装, CASTEP, Cu(100)

PACS: 63.20.dk, 81.16.Dn

DOI: 10.7498/aps.62.186301

1 引言

自组装单层膜 (self-assembled monolayers, SAMs) 是近 20 多年来备受关注的一种新型有机超薄膜^[1], 在许多领域如分子器件、分子生物学、表面材料工程等方面具有广泛的应用前景^[2-5]. 由于 SAMs 中分子排列有序, 易于进行物理和化学表征以便调控膜结构和性能的关系, 是研究表面和界面各种复杂现象 (如腐蚀、摩擦、湿润、粘接等) 的理想模型. SAMs 是通过分子间及其分子与衬底材料间的相互作用而自发形成的一种热力学稳定、排列规则的分子膜. SAMs 由许多分子彼此平行 (与衬底法线成一定角度) 在衬底上排成有序阵列. 其中分子的头基与衬底以共价键或离子键牢固地结合在一起, 分子的末端基团相互结合成分子膜的“外层表面”, 分子的主干链通过范德华力和静电多极矩力在固体表面有序且紧密排列. 正是这些相互作用相辅相成达成一个平衡状态, 既牢固地与衬底连结, 链与链彼此又不分开, 导致一个稳定的自组装分子系统.

一氧化碳是有机合成反应的重要原料, 铜作为绿色金属, 广泛应用于电气、轻工、机械制造、国防工业等领域^[6]. CO 分子在 Cu(100) 表面吸附的实验结果^[7-10] 和理论计算^[11-14] 已有许多, 但存在矛盾. 低能电子衍射实验显示在覆盖度为 0.25 ML (monolayer) 时 CO 吸附于 Cu(100) 表面的顶位, 文献 [11, 12] 的计算结果和实验一致, 可文献 [13, 14] 的计算显示桥位才是最稳定的吸附位置. 赵新新和宓一鸣^[15] 研究了覆盖度为 1.00 ML 时 CO/Cu(100) 吸附系统的吸附位和结构参数, 得出的结论是最佳吸附位为顶位.

由文献 [15] 给出的吸附系统的总能和吸附能的关系可知, 文献 [15] 中考虑的是自由 CO 分子在 Cu(100) 表面的吸附, CO 分子与分子之间的相互作用并未考虑, 而且也未考虑 CO 分子在 Cu 表面的倾角, 也未考虑 0.50 ML 和 0.25 ML 的情况. 基于我们团队曾成功地利用基于密度泛函理论的第一性原理研究了 N₂O 单层膜^[16], N₂O 多层膜^[17] 和 (NO)₂/Rh(111) 系统^[18], 本文采用同种方法研究 CO 分子单层膜在覆盖度分别为 1.00, 0.50 和 0.25 ML 时 CO/Cu(100) 系统的吸附位和结构参数.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10904134, 51271172)、浙江省自然科学基金 (批准号: LY12A04009) 和浙江省重点创新团队 (批准号: 2009R50005) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: buckyballing@hotmail.com

2 模型参数

CASTEP (Cambridge sequential total energy package) 是一个基于密度泛函方法的第一性原理的程序, 本文中原子结构的计算基于密度泛函理论, 交换关联泛函采用的是最流行的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 广义梯度近似 (GGA)^[19], 核心电子和价电子之间的作用采用超软赝势描述.

在本文的计算中, CO 单层膜的原胞如图 1 所示. 该原胞为长方体, 其长宽高分别表示为 a, b, c . CO 分子中 C 原子固定在原胞的某一顶点. 只考虑 CO 单分子时, a, b, c 均取 0.12 nm, 该距离足以忽略分子与分子间相互作用. 若是 CO 单层膜, 则 c 值保持 0.12 nm 不变, a 和 b 取值与衬底金属的晶格参数和覆盖度有关.

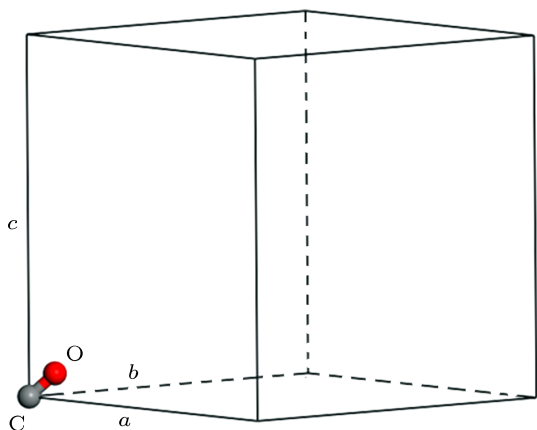


图 1 CO 单层膜原胞示意图

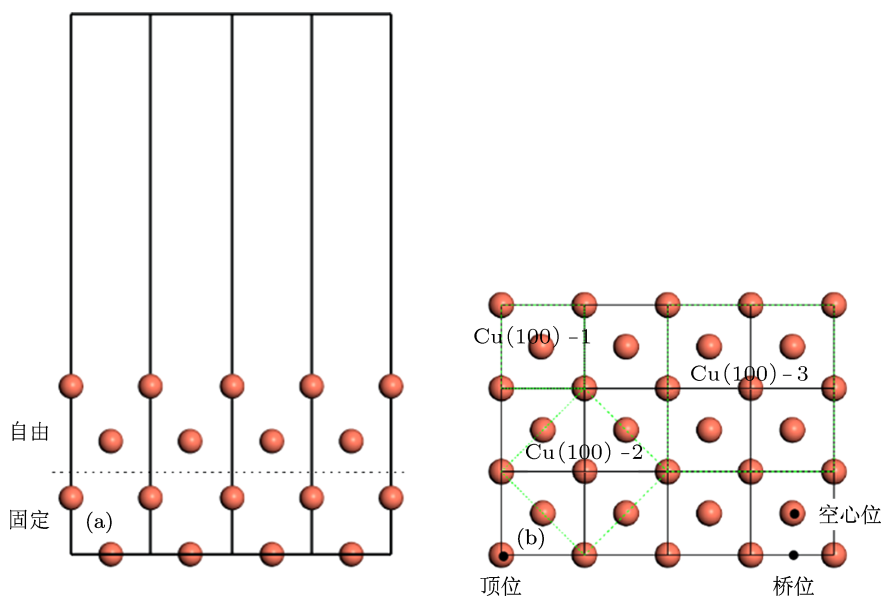


图 2 Cu(100) 表面侧视图和俯视图, 包括顶位、桥位和空心位 (a) Cu(100) 侧视图; (b) Cu(100) 俯视图

衬底 Cu(100) 表面俯视图和侧视图如图 2 所示. 程序中 Cu 初始晶格参数为 0.3615 nm, 结构优化计算后晶格参数为 0.3626 nm. 和文献 [15] 中的 0.3664 nm 相比, 该数值与实验值 0.3615 nm^[20] 和 0.3604 nm^[21] 基本一致. Cu(100) 表面取四层, 其中真空层取 1.40 nm. 我们把第三第四原子层坐标固定以模拟晶体内部, 第一第二原子层则自由, 见图 2(a). 对其优化计算可知最表层原子层向内略有收缩, 幅度约为铜原子层间距的 -1.93%, 次表面原子层的相对位移为 0.61%. 该数据与文献 [15] (-3.0% 和 0.5%) 和文献 [22] (-2.7% 和 0.6%) 基本一致. 因此本文中 Cu(100) 表面四层原子中, Cu(100) 表面三个吸附位如图 2(b), 顶位 (top), 桥位 (bridge) 和空心位 (hollow). 通常不同覆盖度时, 分子与衬底间的结构参数有所不同, 因此针对不同覆盖度, 我们选取不同的衬底结构, 分别是 1.00 ML 对应 CO/Cu(100)-(1 × 1) (标记为 Cu(100)-1), 0.50 ML 对应 CO/Cu(100)-($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) (标记为 Cu(100)-2), 0.25 ML 对应 CO/Cu(100)-(2 × 2) (标记为 Cu(100)-3).

当 CO 分子吸附于 Cu(100) 表面时, 通常化学吸附能 ΔE_{chem} 表示为

$$\Delta E_{\text{chem}} = E_{\text{CO/Cu(100)}} - E_{\text{Cu(100)}} - E_{\text{CO}},$$

其中 $E_{\text{CO/Cu(100)}}$ 为 CO/Cu(100) 吸附系统的能量, $E_{\text{Cu(100)}}$ 为 Cu(100) 衬底的能量, E_{CO} 为 CO 单分子的能量.

当 CO 分子组成 CO 分子单层膜时, 结合能 ΔE_b 表示为

$$\Delta E_b = E_{CO} - E_{CO \text{ monolayer}},$$

其中 $E_{CO \text{ monolayer}}$ 为 CO 分子单层膜的能量.

如果吸附于 Cu(100) 表面的 CO 分子会组成 CO 分子膜, 则化学吸附能 $\Delta E'_{chem}$ 应改写为 $\Delta E'_{chem} = E_{CO/Cu(100)} - E_{Cu(100)} - E_{CO \text{ monolayer}}$.

由于 $\Delta E_{chem} - \Delta E'_{chem} = E_{CO \text{ monolayer}} - E_{CO} = -\Delta E_b < 0$, 显然 $\Delta E'_{chem}$ 大于 ΔE_{chem} . 这表明对于分子自组装系统, $\Delta E_{chem} < 0$ 不能说明吸附系统稳定, 即分子自组装吸附系统, 必须考虑分子单层膜的整体吸附, 而不能只考虑单分子与衬底的作用.

在计算过程中, 为了获得满意的结果, 我们采用了截止能量为 380 eV 的赝势波. 精细精度的收敛判据如下: Hellmann- Feynman 力小于 0.001 eV/nm; 能量变化小于 0.000005 eV; 位移变化小于 0.00005 nm. 对模型结构优化过程中 k 点取为精细, 即 CO 单分子和分子对中 k 点取 $1 \times 1 \times 1$; 覆盖度为 1.00 ML 的 CO 分子单层膜, Cu(100) 衬底及吸附系统中 k 点均取 $6 \times 6 \times 1$; 同理覆盖度为 0.50 ML 和 0.25 ML 时 k 点分别取 $4 \times 4 \times 1$ 和 $3 \times 3 \times 1$. 所有的计算都采用 Materials Studio 环境下 [23] 的 CASTEP 模块 [24,25].

3 结果与讨论

3.1 CO 分子对的原子结构

图 1 中 CO 单分子结构优化后的能量为 -590.157 eV, L_{CO} 为 0.1154 nm, 比实验值 0.1124 nm 和文献 [15] 的 0.1143 nm 略大. 为了研究 CO 分子是否成对, 我们构建了一系列的 CO 分子对结构模型, 其中分子对间距 L_{CC} (标记为 d) 从 0.22 nm 增大到 0.42 nm, 分子对夹角 $\angle OCC$ (标记为 α) 从 80° 增大到 110° . 对这些结构模型进行计算, 其能量列于表 1, 相应的等高线图如图 3 所示.

两倍 CO 单分子的能量为 -1180.314 eV. 结合文献 [18] 中 NO 分子对的结构参数, 由表 1 和图 3 可知, CO 分子不能成对.

由于分子单层膜排列有序, 为了更好地研究和理解分子单层膜的原子结构, 通常把分子单层膜分解为若干分子链, 分子链则由许多单分子组成. 研

究过程中, 先确定稳定分子链的原子结构, 再确定由许多分子链组成的分子单层膜的稳定结构.

表 1 CO 对的分子距离从 0.22 增大到 0.42 nm, 分子夹角从 80° 增大到 110° 时 CO 分子对的能量

长度 d/nm	角度 $\alpha/(\circ)$			
	80	90	100	110
0.22	-1177.191	-1179.104	-1179.706	-1179.854
0.24	-1178.741	-1179.687	-1179.984	-1180.052
0.26	-1179.526	-1179.992	-1180.139	-1180.169
0.28	-1179.924	-1180.154	-1180.223	-1180.237
0.30	-1180.124	-1180.237	-1180.269	-1180.276
0.32	-1180.225	-1180.277	-1180.294	-1180.296
0.34	-1180.274	-1180.298	-1180.305	-1180.305
0.36	-1180.297	-1180.307	-1180.310	-1180.309
0.38	-1180.307	-1180.311	-1180.313	-1180.311
0.40	-1180.310	-1180.314	-1180.313	-1180.314
0.42	-1180.314	-1180.314	-1180.314	-1180.314

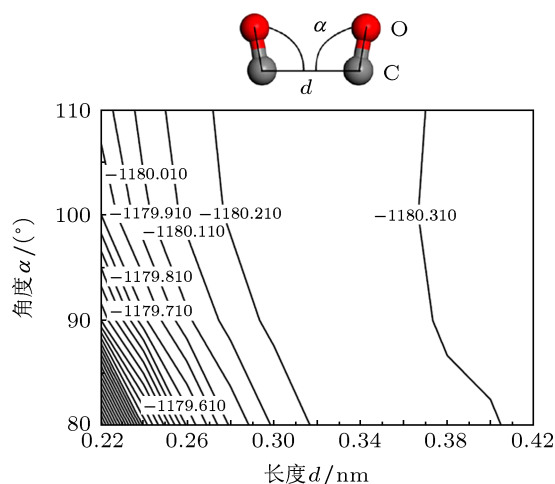


图 3 CO 分子对能量及其结构示意图

3.2 CO 分子链的原子结构

根据文献 [16] 的 N_2O 分子链的结构, 我们构建一系列可能的 CO 分子链结构, 如图 4 所示. 其中 b 和 c 的长度分别为 1.00 和 1.20 nm, a 的长度从 0.32 增大到 1.20 nm. 对 CO 分子链结构进行结构优化, 表 2 列出了随 CO 分子链距离 a 从 0.32 增大到 1.20 nm 时分子链的总能量, 与单分子的相对能量及 CO 分子与衬底夹角 θ . 其对应的曲线绘于图 5.

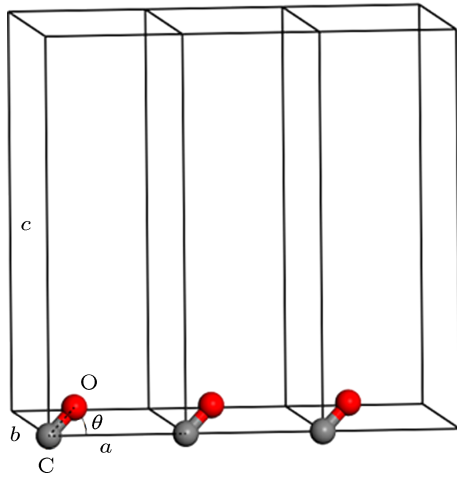


图4 CO分子链结构示意图

表2 随CO分子链距离从0.32增大到1.20 nm时分子链的总能量、与单分子的相对能量及CO分子与衬底夹角

序	间距 a/nm	能量 E/eV	结合能 $\Delta E/\text{eV}$	角度 $\theta/(\text{^\circ})$
1	0.32	-590.119	-0.038	79
2	0.34	-590.143	-0.014	72
3	0.36	-590.155	-0.002	67
4	0.38	-590.162	0.005	57
5	0.40	-590.165	0.008	53
6	0.42	-590.166	0.009	47
7	0.44	-590.165	0.008	45
8	0.46	-590.164	0.007	45
9	0.48	-590.163	0.006	45
10	0.50	-590.160	0.003	45
11	0.60	-590.159	0.002	45
12	0.70	-590.157	0	45
13	0.80	-590.157	0	45
14	1.00	-590.157	0	45
15	1.20	-590.157	0	45

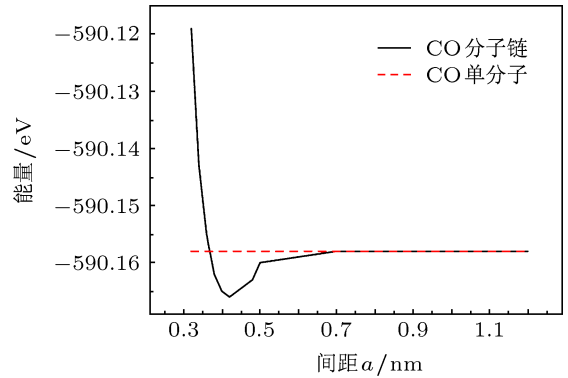


图5 随CO分子链间距从0.32增大到1.20 nm的能量变化曲线

由图5可知, CO分子链能量随着分子链间距的增大而迅速减小, 当间距为0.42 nm时, 分子链能量最低. 而后分子链能量随着分子链间距的增大而增大. 当间距大于0.70 nm时, 分子链能量等于单分子能量. 我们认为当相对能量为0.008 eV时, CO分子组成分子链, 此时分子链中分子间距为 $0.42 \text{ nm} \pm 0.02 \text{ nm}$, 分子与衬底的夹角 θ 为 $45^\circ \pm 2^\circ$. 显然CO分子链中分子间距与文献[16]中 N_2O 分子链的分子间距(0.40 nm)相似.

3.3 虚拟Cu(100)表面CO分子单层膜的原子结构

根据图2(b)中的三种衬底结构构建一系列虚拟Cu(100)表面CO分子单层膜, 覆盖度分别为1.00 ML (标记为M1, 边长为0.2564 nm), 0.50 ML (标记为M2, 边长为0.3626 nm) 和0.25 ML (标记为M3, 边长为0.5128 nm), θ 角则分别从 90° 减小为 0° , 如图6所示. 对这些单层膜进行结构优化, 计算结果列于表3.

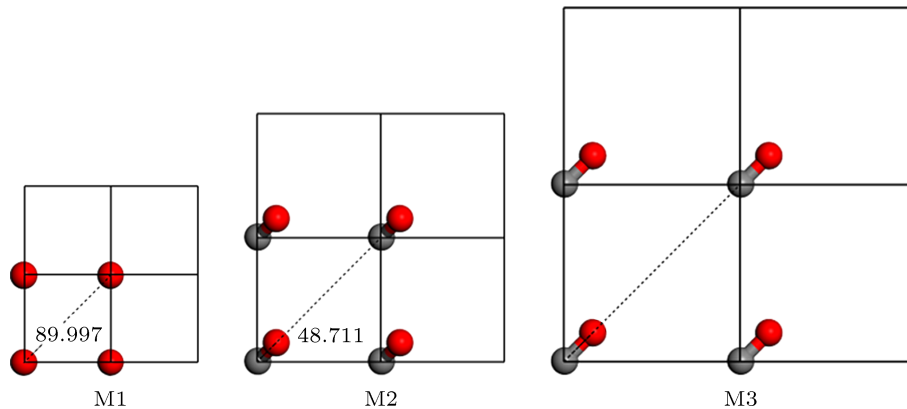


图6 虚拟Cu(100)表面的CO分子单层膜, 从左到右覆盖度依次为1.00, 0.50, 0.25 ML

表3 当 θ 角从 90° 减小到 0° 时三种 CO 单层膜的能量及优化后的 θ 角

初始角度 $\theta/(\circ)$	能量 E/eV			优化后角度 $\theta/(\circ)$		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3
90	-589.428	-590.145	-590.155	90	86	90
80	-589.428	-590.146	-590.152	90	78	80
70	-589.428	-590.147	-590.155	90	70	70
60	-589.428	-590.154	-590.158	90	57	60
50	-589.428	-590.154	-590.160	90	53	50
40	-589.428	-590.153	-590.161	90	49	40
30	-589.428	-590.153	-590.161	90	49	30
20	-589.428	-590.153	-590.163	90	49	20
10	-589.428	-590.153	-590.163	90	49	10
0	-589.428	-590.153	-590.163	90	49	0

从表3可知,覆盖度为 1.00 ML 时,不论初始 θ 角取何值,结构优化后的 θ 角恒为 90° ,即分子垂直吸附于衬底表面.覆盖度为 0.50 ML 时, θ 角最小值为 49° .而覆盖度为 0.25 ML 时, θ 角最小值为 0° .把 CO 单层膜的能量和单分子的能量 (-590.157 eV) 相比,可知单层膜 M1 的能量明显高于单分子能量,即此时分子间以排斥力为主,CO 分子不可能自发形成分子膜 M1.单层膜 M2 的能量略高于单分子的能量,CO 分子不容易自发形成分子膜 M2.当 θ 角小于 60° 时,单层膜 M3 的能量低于单分子的能量,CO 分子能自发形成松散的分子膜 M3.只是此时 CO 分子距离远,分子间作用力弱, θ 角自由度大.

3.4 Cu(100) 表面 CO 分子单层膜的原子结构

把 M1 (θ 角为 90°), M2 (θ 角为 49°) 和 M3 (θ 角为 0°) 分别吸附于 Cu(100)-1, Cu(100)-2 和 Cu(100)-3 的顶位、桥位和空心位,吸附高度暂定 0.200 nm. 对其结构优化,计

算结果列于表 4. 相应的吸附结构见图 7—9. 从表 4 和图 7 可知,在覆盖度为 1.00 ML 时,空心位吸附不稳定,它在结构优化后完全转变为桥位,而顶位和桥位都稳定.这一结论和文献 [13] 中桥位的总能大于顶位 0.1 eV 有所相同,但是空心位不稳定的结论是一致的.在该吸附系统,随着吸附高度的下降,CO 分子键长增长,且 C 原子与 Cu 原子的最近距离增大,该变化规律和文献 [15] 一致.

从表 4 和图 8 可知,在覆盖度为 0.50 ML 时,CO 分子单层膜在三种吸附位吸附都能稳定.在该吸附系统,随着吸附高度的下降,CO 分子键长增长,且 C 原子与 Cu 原子的最近距离增大.

在覆盖度为 0.25 ML 时,实验数据 [5-8] 中顶位稳定,文献 [11, 12] 的计算结果与实验一致;但文献 [13, 14] 认为桥位稳定.从表 4 和图 9 可知,此时 CO 分子单层膜在三种吸附位吸附都能稳定.在该吸附系统,随着吸附高度的下降,CO 分子键长增长,且 C 原子与 Cu 原子的最近距离增大.这一规律与覆盖度无关.

表4 CO/Cu(100) 系统在三种吸附位时覆盖度为 1.00, 0.50 和 0.25 ML 的能量及结构参数

吸附位	E/eV	$\Delta E/\text{eV}$	h/nm	$L_{\text{C-Cu}}/\text{nm}$	$L_{\text{C-O}}/\text{nm}$	$\theta/(\circ)$
Cu(100)-1+M1	-5975.474	0	0.200	—	0.1154	90
顶位	-5976.385	-0.911	0.187	0.1868	0.1164	90
桥位	-5976.437	-0.963	0.149	0.1969	0.1175	90
空心位	转变为桥位	—	—	—	—	—
Cu(100)-2 + M2	-11362.188	0	0.200	—	0.1154	49
顶位	-11362.870	-0.682	0.181	0.1826	0.1170	82
桥位	-11363.045	-0.857	0.148	0.1953	0.1183	89
空心位	-11363.099	-0.911	0.116	0.2154	0.1202	90
Cu(100)-3+M3	-22134.250	0	0.200	—	0.1154	0
顶位	-22134.832	-0.582	0.185	0.1838	0.1169	73
桥位	-22134.930	-0.680	0.154	0.1974	0.1183	83
空心位	-22134.897	-0.647	0.117	0.2138	0.1206	90

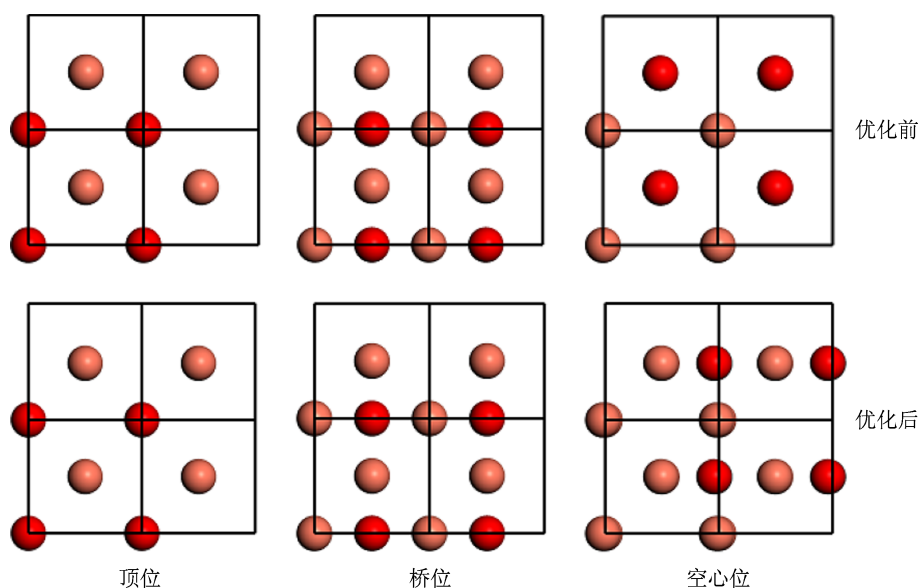


图7 三个吸附位下覆盖度为 1.00 ML 时 CO 分子单层膜在 Cu(100) 表面吸附

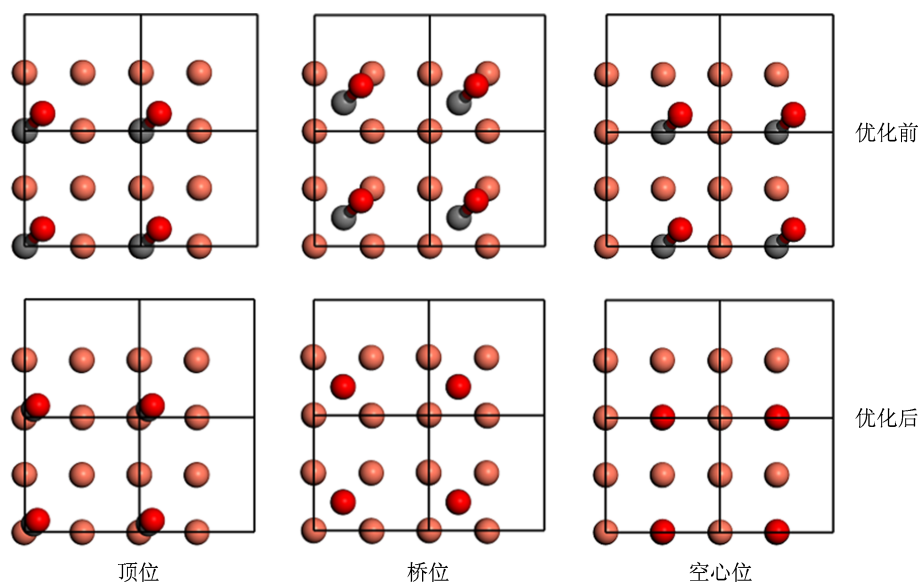


图8 三个吸附位下覆盖度为 0.50 ML 时 CO 分子单层膜在 Cu(100) 表面吸附

在覆盖度为 0.25 ML 时, 实验数据^[5-8]中顶位稳定, 文献 [11, 12] 的计算结果与实验一致; 但文献 [13, 14] 认为桥位稳定. 从表 4 和图 9 可知, 此时 CO 分子单层膜在三种吸附位吸附都能稳定. 在该吸附系统, 随着吸附高度的下降, CO 分子键长增长, 且 C 原子与 Cu 原子的最近距离增大. 这一规律与覆盖度无关.

观察吸附前后 θ 角的变化, 可知吸附后 CO 分子单层膜的结构变化很大, Cu 表面对 CO 分子膜的影响很大, 既增大了 CO 分子键长, 又改变了 CO 分子与衬底的夹角.

4 结论

利用第一性原理研究了 CO 分子对、分子链、虚拟 Cu 表面不同覆盖度下 CO 分子单层膜, CO/Cu(100) 吸附系统的原子结构, 计算表明 CO 分子不能成对. 当分子间距为 0.42 nm 左右时, CO 分子链结构稳定. 在覆盖度分别为 1.00, 0.50 和 0.25 ML 的虚拟 Cu(100) 表面, CO 分子单层膜只能在 0.25 ML 时自发形成. 把三种 CO 分子单层膜吸附在 Cu(100) 表面的三个吸附位进行计算, 发现覆盖度为 1.00 ML 时, 顶位和桥位都稳定, 而空心位

不稳定;覆盖度为 0.50 和 0.25 ML 时,三种吸附位都稳定. 在吸附系统中,随着吸附高度的下降,CO

分子键长增长,且 C 原子与 Cu 原子的最近距离增大. Cu 表面对 CO 分子膜的影响大.

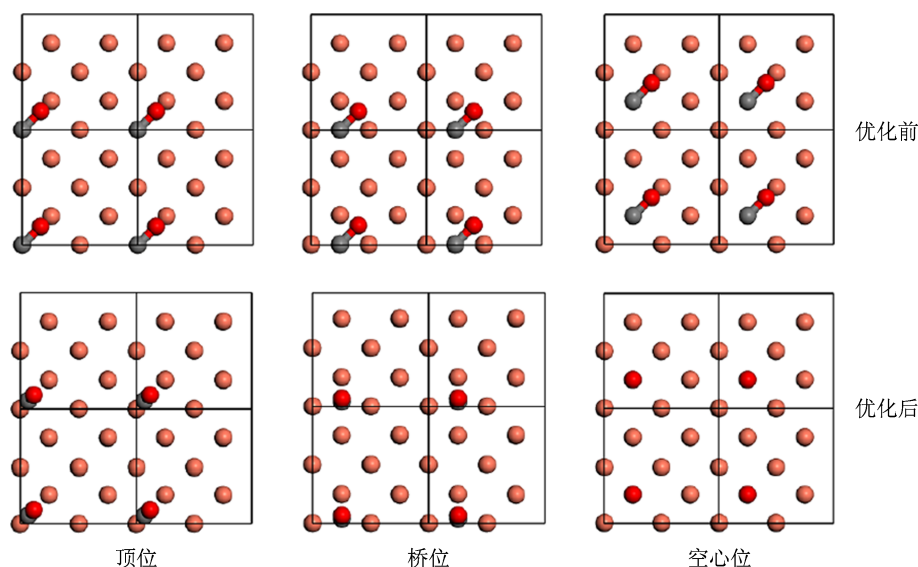


图9 三个吸附位下覆盖度为 0.25 ML 时 CO 分子单层膜在 Cu(100) 表面吸附

- [1] Miller C J, Majda M 1986 *J. Am. Chem. Soc.* **108** 3118
- [2] Laibinis P E, Hickman J J, Wrighton M S, Whitesides G M 1989 *Science* **245** 845
- [3] Aizenberg J, Black A J, Whitesides G M 1998 *Nature* **394** 868
- [4] Madueno R, Raisanen M T, Silien C, Buck M 2008 *Nature* **454** 618
- [5] Hu H L, Zhang K, Wang Z X, Wang X P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1430 (in Chinese) [胡海龙, 张琨, 王振兴, 王晓平 2006 物理学报 **55** 1430]
- [6] Zhao X X, Tao X M, Chen W B, Chen X, Shang X F, Tan M Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6001 (in Chinese) [赵新新, 陶向明, 陈文斌, 陈鑫, 尚学府, 谭明秋 2006 物理学报 **55** 6001]
- [7] Andersson S, Pendry J B 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 363
- [8] McConville C F, Woodruff D P, Prince K C, Paolucci G, Chab V, Surman M, Bradshaw A M 1986 *Surf. Sci.* **166** 221
- [9] Tracy J C 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 2748
- [10] Heskett D, Strathy I, Plummer E W, de Paola R A 1985 *Phys. Rev. B* **32** 6222
- [11] van Daelen M A, Neurock M, van Santen R A 1998 *Surf. Sci.* **417** 247
- [12] Lewis S P, Rappe A M 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 4619
- [13] Ge Q, King D A 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 9461
- [14] Ge Q, King D A 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 1053
- [15] Zhao X X, Mi Y M 2008 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **24** 127 (in Chinese) [赵新新, 宓一鸣 2008 物理化学学报 **24** 127]
- [16] Wu T Q, Zhu P, Luo H L, Wang X Y 2010 *Phys. Lett. A* **374** 3460
- [17] Wu T Q, Zhu P, Wang X Y, Luo H L 2011 *Physica B* **406** 3773
- [18] Wu T Q, Zhu P, Jiao Z W, Wang X Y, Luo H L 2012 *Appl. Surf. Sci.* **263** 502
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **78** 3865
- [20] Charles K 1976 *Introduction to Solid State Physics* (5th Ed.) (New York: John Wiley and Sons) p23
- [21] Fehrenbach C M, Bross H 1993 *Phys. Rev. B* **48** 1770
- [22] 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]
- [23] Guo Z H, Yan X H, Xiao Y 2010 *Phys. Lett. A* **374** 1534
- [24] Florence A J, Bardin J, Johnston B, Shankland N, Griffin T A N, Shankland K 2009 *Z. Kristallogr. Suppl.* **30** 215
- [25] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717

Structure of CO monolayer on Cu(100)*

Wu Tai-Quan^{1)†} Wang Xin-Yan¹⁾ Jiao Zhi-Wei¹⁾ Luo Hong-Lei¹⁾ Zhu Ping²⁾

1) (*Department of Physics, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China*)

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

(Received 15 December 2012; revised manuscript received 21 May 2013)

Abstract

The first-principles technique is employed to determine the adsorption system of the CO monolayer on Cu(100) surface under the coverages of 1.00 ML, 0.50 ML and 0.25 ML. The calculation shows that the CO dimer is not stable enough. The atomic structures of CO monolayer on virtual Cu(100) surface and in the adsorption system on Cu(100) surface are proposed. In the CO/Cu(100) adsorption system, under the coverage of 1.00 ML the top and bridge sites are both stable, but the hollow site is not stable enough; under the coverages of 0.50 and 0.25 ML three adsorption sites are all stable. A comparison of the structure of the CO monolayer between before and after adsorption on Cu(100) surface shows that the interaction between the CO molecule and Cu(100) is clearly stronger than that between the CO monolayers.

Keywords: CO monolayer, self-assembly, CASTEP, Cu(100)

PACS: 63.20.dk, 81.16.Dn

DOI: 10.7498/aps.62.186301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10904134, 51271172), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. LY12A04009) and Zhejiang Innovation Team Funding, China (Grant No. 2009R50005).

† Corresponding author. E-mail: buckyballing@hotmail.com