

乙烯和乙炔基在 Ni(110)表面上吸附结构的研究*

李 波 鲍世宁 曹培林

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2003 年 10 月 13 日收到 2005 年 7 月 13 日收到修改稿)

采用平面波赝势方法 利用基于从头计算的软件包 对乙烯和乙炔基在 Ni(110)表面上吸附的问题进行了计算. 在低覆盖度时,孤立的乙烯分子的吸附能比密集时高,乙烯分子的 C-C 轴大致沿衬底的 Ni 原子链方向(即沿 $[1\bar{1}0]$ 晶向),C-C 轴与衬底 Ni(110)表面有 12° 的倾斜角,乙烯分子的 C—C 键的键长为 0.147 nm. 乙烯分子中接近顶位的 C 原子与衬底中距离最近的 Ni 原子为 0.199 nm. 在高覆盖度时,乙烯分子在 Ni(110)表面上形成 (2×4) 再构,每个表面二维元胞中有两个乙烯分子,每个乙烯分子的吸附位置与低覆盖度时相似,而 C—C 键长比低覆盖度时要短. 乙炔基是乙烯在 Ni(110)表面上分解的产物. 关于乙炔基的计算结果表明:乙炔基的两个 C 原子的间距为 0.131 nm,比乙烯分子中 C 原子的间距更短. 与乙烯分子相比,乙炔基的吸附位置更靠近顶位. H 原子与吸附在顶位上的 C 原子相连接,C—H 键也大致沿衬底的 Ni 原子链方向,与 Ni 表面呈 45° 的倾斜角.

关键词:乙烯和乙炔基,平面波赝势方法,吸附几何结构

PACC:6820,8265,6890

1. 引言

在化学合成、能源工业领域,乙烯、乙炔等碳氢化合物都是重要的化工原料,得到了广泛的应用. 对乙烯、乙炔等碳氢化合物小分子在金属和半导体表面的吸附结构和电子态的研究,有助于了解表面反应的化学过程和异相催化的微观机理,在基础研究领域和应用研究领域都有非常重要的意义,因此引起人们广泛的关注.

为获取乙烯在过渡金属表面上吸附位置的信息,许多理论的和定性(或半定量)的实验研究方法^[1-11]取得了一系列进展. 1983—1984 年 Andson 等^[1]和 Strocio 等^[2]应用高分辨电子能量损失谱、热脱附谱(TDS)和低能电子衍射等实验手段研究了乙烯在 Ni(110)表面的吸附和脱附.

Andson 等提出了乙烯吸附的所谓“双 σ ”成键模型,即乙烯分子中心位置处于吸附表面的桥位,C-C 轴平行于 Ni 表面的 $[1\bar{1}0]$ 方向. 1992 年 Weinelt 等^[3]应用角分辨紫外光电子谱和 TDS 相结合的实验手段研究了不同覆盖度下的乙烯吸附. 结果表明:

在乙烯覆盖度较大时没有乙烯的分解而只有吸附分子的直接脱附;覆盖度在 0.25 个单分子层(ML)以下时,乙烯分子有可能在脱附之前发生分解. 1996 年 Gutdeutsch 等^[4]应用角分辨反光电子发射谱和基于密度泛函理论的团簇模型和薄层模型对乙烯吸附位置进行了研究,进一步确定了吸附的对称性. 1999 年 Giebel 等^[7]用能量扫描光电子衍射(SEMPD)实验方法继续了这一问题的研究. SEMPD 实验研究的结果表明:在低覆盖度下,乙烯在 Ni(110)表面上接近于半桥位位置;在 Ni(110)表面上乙烯的覆盖度达到 0.5ML 时,乙烯会在 Ni(110)表面上形成 (2×4) 的有序相结构^[2-6]. 每个表面元胞中有两个乙烯分子,每个乙烯分子占据的位置并不完全相同,但都接近于半桥位位置.

作者先前采用建立在团簇模型上的离散变分方法^[12-14]对乙烯吸附的几何结构在团簇计算中进行了几何优化^[15],获得了与 SEMPD 实验研究一致的结果. 由于在进行离散变分计算时没有考虑乙烯分子在衬底上的对称性,也没有考虑团簇尺寸大小对吸附能量的影响,这样就减少了能够获取的信息量和降低了结果的可靠性. 平面波赝势方法的收敛性和精度比较容易通过一系列参数来控制,对于不同

* 国家自然科学基金(批准号:10374079,10274072)资助的课题.

原子构型总能量的计算精度基本保持一致,而且可以建立超晶格模型来考虑乙烯吸附的 (2×4) 对称性. 本文中作者采用了完全独立于团簇模型离散变分方法的平面波赝势方法,对乙烯在 Ni(110)表面上吸附问题进行了计算,同时还计算了乙烯的分解产物乙炔基(CCH)的吸附位置和吸附几何结构.

2. 模型与计算方法

理论计算采用的是基于平面波赝势方法的 ABINIT^[16]软件包. 赝势采用的是 Troullier-Martins^[17]方法生成范数不变的赝势,交换相关势采用了 Ceperly-Alder^[18]交换势能形式. 不同吸附结构下,通过基于能量最小化的共轭梯度技术^[19]计算波函数、能量特征值和系统总能量. 通过比较能量大小以确定吸附结构. ABINIT 软件包更详细的情况请参见文献^[19],使用该软件的先例有包括 O/W(001)和 $(\text{CF})_n$ 矿石等系统^[20-22]的计算工作. 本研究计算采用一个 5 层厚的 Ni 原子薄层 (slab model) 作为金属衬底 (如图 1 所示). 在薄层的上方和下方是真空区域,在其上放置单个 C_2H_4 和 2 个 C_2H_4 分子来模拟低覆盖度和高覆盖度下 C_2H_4 在 Ni(110)表面吸附的情况. 图 1(a)中用了 5 种不同灰度的圆圈来表示第一层到第五层 Ni 原子. 衬底形状的选取是为了满足高覆盖度下乙烯吸附的 (2×4) 对称性要求. 布里渊区积分采用了 $3 \times 5 \times 1$ 的 Monkhorst-Park^[23]网格,平面波截断能取 816 eV.

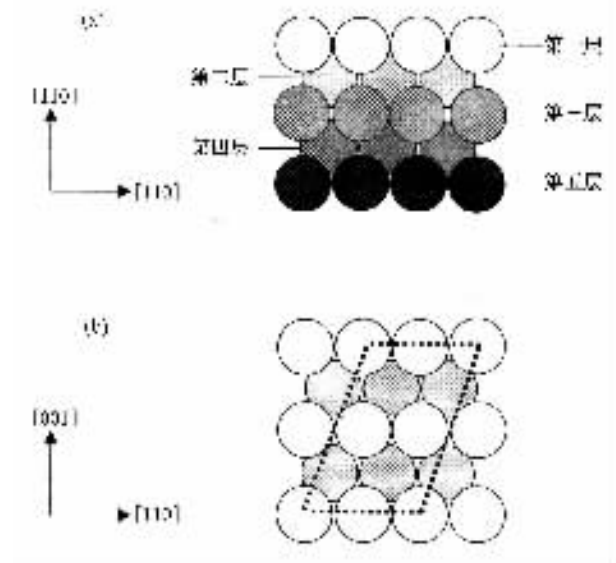


图 1 Ni(110)表面模型示意图 (a)侧视图 (b)顶视图

3. 结果及讨论

在 Ni(110)表面吸附了少量乙烯分子时,如果不考虑乙烯分子在 Ni(110)表面的“成岛效应”,Ni(110)表面上只放置一个孤立的乙烯分子. 以半桥位作为乙烯的初始吸附位置,即乙烯分子的两个 C 原子分别占据短桥位和顶位,吸附的几何结构如图 2 所示. 理论计算中,乙烯分子的两个 C 原子按以下几种途径变化: (i) 近顶位和近桥位的 C1 和 C2 原子分别沿 110 晶向(平行于 x 轴方向)移动, (ii) C1 和 C2 原子分别沿 100 晶向(平行于 y 轴方向)移动 (iii) 分别改变 C1 和 C2 原子与衬底之间距离(改变 z 轴坐标从而也改变分子轴向的倾斜角) (iv) 改变 CH_2 基团的 H 原子位置(C—H 键长、H—C—H 键角、 CH_2 基团偏离 C—C 轴平面的倾斜角). 这样,共考虑了乙烯分子的 6 个原子的 9 种变化情况.

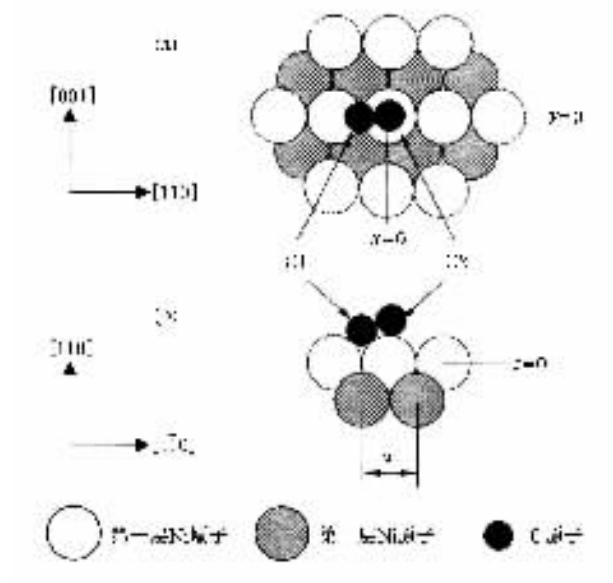


图 2 乙烯在 Ni(110)表面的吸附示意图 (a)顶视图 (b)侧视图

用平面波赝势方法对乙烯吸附的几何结构进行计算过程,与用离散变分方法进行团簇计算时类似,系统的吸附能对于 C 原子的 x 坐标(沿衬底 $[1\bar{1}0]$ 晶向)最为敏感,其次是 C 原子的 z 坐标(衬底的法向),不敏感的是 C 原子的 y 坐标(沿衬底 $[001]$ 晶向)以及 H 原子的坐标. 按照“不敏感的坐标位置固定、敏感的坐标位置优化”的原则,原子 C1 和 C2 的 x 坐标首先进行优化,然后是原子 C1 和 C2 的 z 坐

标,再是原子 C1 和 C2 的 y 坐标,最后是 H 原子的坐标.

图 3 所示的是原子 C1 和 C2 的 x 坐标分别优化的结果,图中的坐标原点参照图 2. 最大的分子吸附能出现在 C1 的 x 坐标为 -0.242 nm, C2 的 x 坐标为 0.035 nm 处. 图 4 所示的是原子 C1 和 C2 的 z 坐标分别优化的结果,最大的分子吸附能出现在 C1 的 z 坐标为 0.173 nm, C2 的 z 坐标为 0.189 nm 处. 在原子 C1 和 C2 的 z 坐标优化时,它们的 x 坐标分别设定为 -0.242 和 0.035 nm,即按照图 3 优化的结果. 在确定了原子 C1 和 C2 的 x, z 坐标后,将要优化的是原子 C1 和 C2 的 y 坐标. 吸附能对它们的 y 坐标并不敏感,而对吸附能影响较大的是原子 C1 和 C2 的 y 坐标的差值. 图 5 所示的是吸附能对原子 C1 和 C2 的 y 坐标差值的依赖关系. 从图 5 可见,最大的分子吸附能出现在 C1 和 C2 的 y 坐标差值 Δy 为 0.015 nm 处. 在由于 H 原子的坐标对吸附能的影响太小,在这里就没有把 H 原子坐标的优化过程表示出来,虽然 H 原子位置对于系统吸附能的计算不敏感,但通过计算仍然可得到关于 C—H 键

长、H—C—H 键角以及 CH_2 倾斜角方面的信息. 关于乙烯分子的 6 个原子 9 个坐标的综合优化是在 6 个原子位置分别优化的基础上进行的,综合优化的结果不完全等同于分别优化的结果. 根据综合优化的结果,乙烯在 $\text{Ni}(110)$ 表面吸附的位置见表 1. 表 1 中 x, y 和 z 是分别沿衬底的 $[1\bar{1}0]$ 晶向、衬底的 $[001]$ 晶向和衬底的法向.

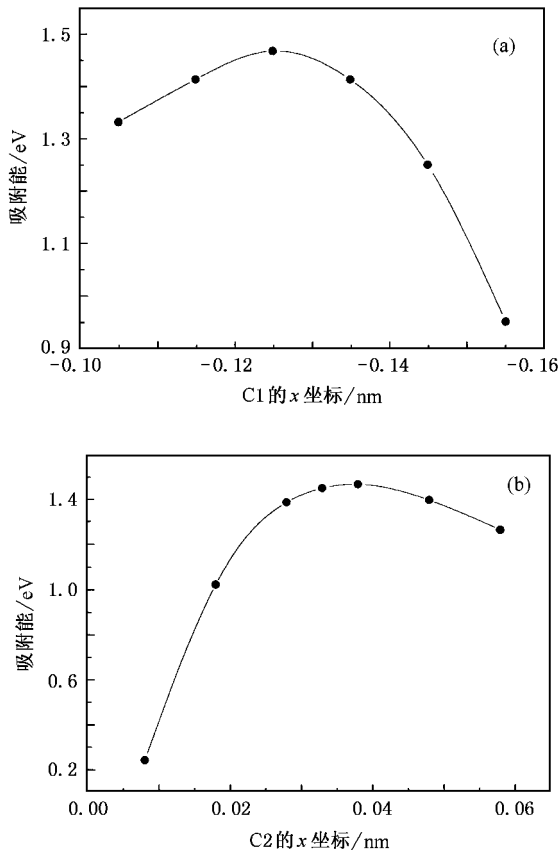


图 3 系统的吸附能与原子 C1 (a), C2 (b) 的 x 坐标变化关系

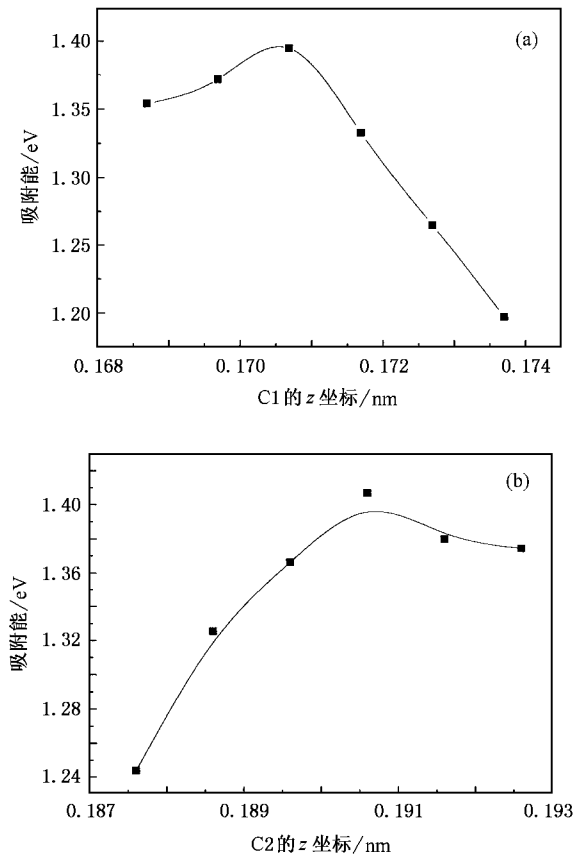


图 4 系统的吸附能与原子 C1 (a), C2 (b) 的 z 坐标变化关系

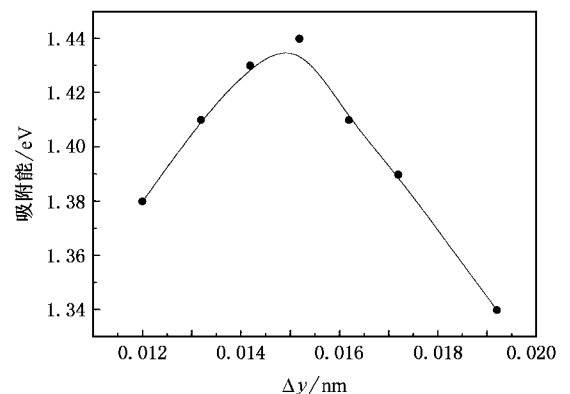


图 5 系统的吸附能与原子 C1, C2 的 y 坐标差 Δy 变化关系

表 1 乙烯在 Ni(110)表面吸附的位置和吸附能

模 型	原子	x/nm	y/nm	z/nm	C—H 键长/nm	H—C—H 键角($^\circ$)	CH ₂ 倾角($^\circ$)	吸附能/eV
离散变分方法结果	C1	$-a_x/0.2 - 0.005$	0.015	0.170	0.110	120	23	4.38
	C2	0.030	0.031	0.191				
平面波赝势方法结果	C1	$-a_x/0.22 + 0.01$	0.011	0.166	0.113	120	15	1.50
	C2	0.033	0.030	0.194				

根据表 1 的结果, 乙烯分子的 C-C 轴大致沿衬底的 Ni 原子链的方向(即沿 $[1\bar{1}0]$ 晶向), C-C 轴与衬底 Ni(110) 表面有 12° 的倾斜角, 乙烯分子的 C—C 键长为 0.147 nm. 乙烯分子中接近顶位的 C 原子与衬底中距离最近的 Ni 原子的距离为 0.199 nm.

在低覆盖度下, 用平面波赝势方法得到的结果与用离散变分方法进行团簇计算时的结果差别不大, 只是乙烯分子的中心位置向顶位方向有一个很小的偏移, C—C 键与 Ni 表面的倾斜角度由 10° 变为 12° , CH₂ 基团与 C-C 轴的倾斜角度由 23° 变为 15° . 与离散变分方法的计算结果相比, 用平面波赝势方法得到的乙烯分子吸附能要小很多, 这可能与用平面波赝势方法计算总能量时包括了比较多的作用项有关, 用平面波赝势方法计算时各种因素考虑得更全面, 尤其是在计算中考虑了形成表面的能量. 尽管两种方法计算中吸附能有差别, 但在数量级上是一样的. 在文献 [7] 中, SEMPD 实验研究表明“dis5”和“dis6”两种吸附模型都是乙烯在 Ni(110) 表面可能的吸附结构, 因为按照可靠性原则(计算 R 因子), 用这两种模型模拟计算的调制函数与 SEMPD 实验曲线的符合程度都很高. 用平面波赝势方法得到的结果与用离散变分方法进行团簇计算的结果一样都支持了“dis6”的吸附模型.

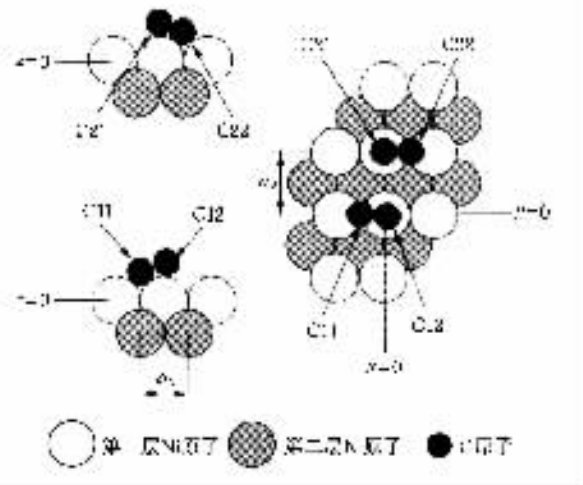


图 6 高覆盖度下乙烯吸附位置几何结构示意图

当在 Ni(110) 表面吸附了 0.5 ML 的乙烯时, 乙烯分子会形成 $c(2 \times 4)$ 的有序结构, 在每个表面二维元胞中有两个乙烯分子. 在用平面波赝势方法计算中, 本文应用了超晶格模型模拟表面, 在薄层表面每个二维元胞中放置了两个乙烯分子来模拟高覆盖度情况下的吸附. 图 6 是 Ni(110) 表面上高覆盖度时的乙烯吸附几何结构示意图.

在两个乙烯分子几何位置优化过程中, 它们的初始位置选择和低覆盖度时一样, 即让乙烯分子的两个 C 原子分别占据短桥位和顶位. 由于在高覆盖度时, 几何位置优化的自由度太多, 故文中没有列出所有的计算结果, 只选取了两个与用离散变分方法进行计算时有一些差别的坐标优化计算图. 图 7(a)

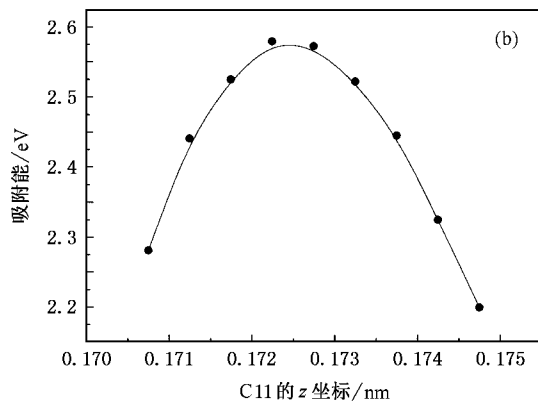
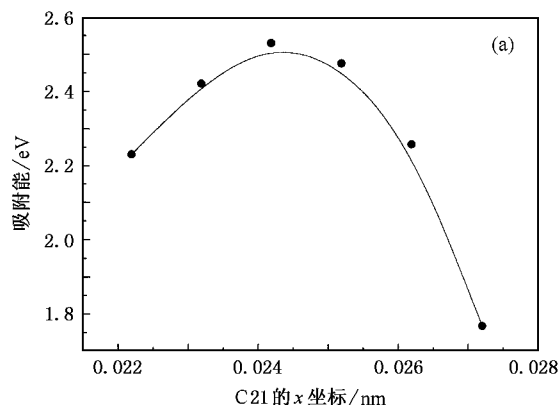


图 7 系统的吸附能与原子 C21 的 x 坐标 (a) 和原子 C11 的 z 坐标 (b) 变化关系

是原子 C21 的水平坐标 x 与吸附能的变化关系,图 7(b)是原子 C11 的 z 坐标与吸附能量的变化关系.

高覆盖度下,乙烯分子在 Ni(110) 表面的吸附位置坐标经过综合优化后见表 2.

表 2 乙烯在 Ni(110) 表面吸附经综合优化后的几何位置和吸附能

模 型	原子	x/nm	y/nm	z/nm	C—H 键长/nm	H—C—H 键角($^\circ$)	CH ₂ 倾角($^\circ$)	吸附能/eV
离散变分 方法结果	C11	$-a_x/0.2 - 0.011$	0.015	0.174	0.110	120	25	7.53
	C12	0.005	0.027	0.192				
	C21	-0.021	$a_y + 0.026$	0.170				
	C22	$a_x/0.2 - 0.006$	$a_y + 0.016$	0.191				
平面波赝势 方法结果	C11	$-a_x/0.2 - 0.012$	0.015	0.172	0.113	120	15	2.6
	C12	0.005	0.024	0.197				
	C21	-0.024	$a_y + 0.025$	0.193				
	C22	$a_x/0.2 - 0.006$	$a_y + 0.016$	0.171				

从表 2 可知,除了吸附能量以外,两种计算方法的结果差别不是太大.对于 (2×4) 有序相,每个表面二维元胞中有两个乙烯分子,每个乙烯分子的吸附位置与低覆盖度下单个孤立乙烯分子吸附在 Ni(110) 表面的情况相似,每个乙烯分子吸附在半桥位上.乙烯分子中的 C 原子与衬底中距离最近的 Ni 原子距离为 0.195 nm,与低覆盖度时相似,但 C—C 键长为 0.139 nm,显然比低覆盖度时要短.在高覆盖度条件下,用平面波赝势方法计算的结果进一步支持了文献 [7] 中的“f6”(不是“f5”)吸附模型.

从吸附能量看,在 Ni(110) 表面,孤立乙烯分子的吸附能(1.50 eV)比每个表面元胞中单个乙烯分子的吸附能(1.30 eV)高.因此,低覆盖度下在 Ni(110) 表面上的乙烯分子呈孤立状态是合理的.在低覆盖度时,乙烯分子的吸附能较高,乙烯分子的 C—C 键长较长,因此孤立乙烯分子不容易脱附而容易分解,乙烯分子密集时则反之.这应该是覆盖度大于 0.25 ML 时没有乙烯的分解而只有吸附分子的直接脱附的根本原因.

乙炔基是乙烯在低覆盖度下,温度高于 300 K 时的分解产物.研究乙炔基的吸附位置对于深入了解乙烯的吸附分解过程显然是很重要的,可以帮助我们在原子尺度上观察这一分解过程.本文利用平面波赝势方法计算了乙炔基在 Ni(110) 表面上的吸附.因为只有低覆盖度的情况下乙烯才有可能生成这种分解产物,所以我们选取的衬底薄层与乙烯在低覆盖度时相同,在一个薄层表面只放置一个乙炔基,吸附结构如图 8 所示.

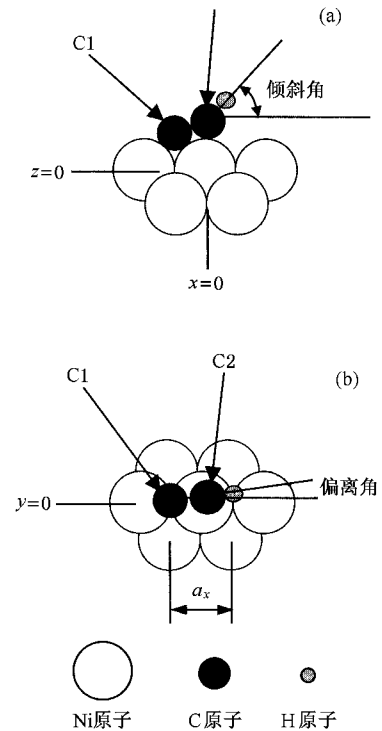


图 8 乙炔基在 Ni(110) 表面吸附结构示意图 (a) 侧视图, (b) 顶视图

有关乙炔基的 C 原子吸附位置参数的优化过程非常类似于乙烯在低覆盖度下的情况,这部分计算没有在这里列出.图 9 是对 H 原子进行几何参数优化时的总能量图.对 H 原子进行几何参数优化的结果如下:H 原子与吸附在顶位上的 C 原子成键.由于 C—H 键偏离脊的方向并不会带来总能量较大的降低,因此 C—H 键大致沿衬底的 Ni 原子链方

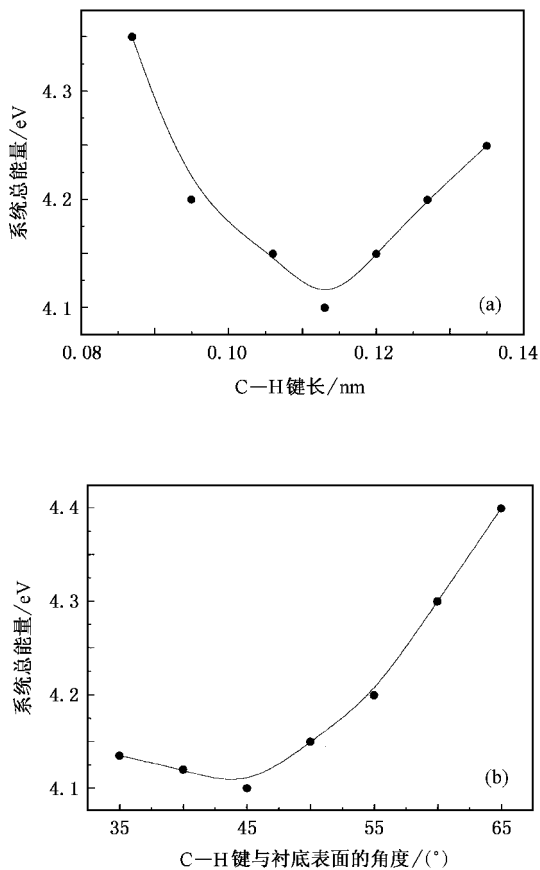


图9 系统总能量与 C—H 键长(a)和 C—H 键偏离 Ni 表面角度(b)的变化关系

向. C—H 键与 Ni(110) 表面呈 45° 角. 有关乙炔基的吸附位置参数的综合优化结果见表 3. 与低覆盖度下乙烯在 Ni(110) 表面上吸附时相比较, 乙炔基的两个 C 原子的中心位置明显地偏向顶位, C—C 键长为 0.131 nm, 明显短于吸附在 Ni 表面上乙烯分子的 C—C 键长.

表 3 乙炔基在 Ni(110) 表面吸附的几何位置和吸附能

原子	x/nm	y/nm	z/nm	C—C 键长/nm	C—H 键长/nm	C—H 键倾斜角($^\circ$)
C1	$-a_x/0.2+$ 0.026	0.008	0.155	0.131	0.113	45
C2	0.032	0.021	0.192			

4. 结 论

在 Ni(110) 表面上, 孤立的乙烯分子的吸附能更高, 低覆盖度下 Ni(110) 表面吸附的乙烯应该呈孤立分子状态. 在低覆盖度时, 乙烯分子的 C—C 轴大致沿衬底的 Ni 原子链方向(即沿 $[1\bar{1}0]$ 晶向), C—C 轴与衬底 Ni(110) 表面有 12° 的倾斜角, 乙烯分子的 C—C 键的键长为 0.147 nm. 乙烯分子中处在接近顶位的 C 原子与衬底中距离最近的 Ni 原子的距离为 0.199 nm. 在高覆盖度条件下, 表面二维元胞中的每一个乙烯分子的吸附位置与低覆盖度下单个孤立乙烯分子吸附在 Ni(110) 表面的情况相似, C—H 键长、H—C—H 键角, CH_2 基团偏离 C—C 轴平面的倾斜角基本保持不变, 但 C—C 键长为 0.139 nm, 显然比低覆盖度时要短. 乙烯分子在低覆盖度下的吸附能较高, C—C 键较长, 因此孤立乙烯分子不容易脱附而容易分解. 乙炔基是乙烯在 Ni(110) 表面上分解的产物. 计算结果表明: 乙炔基中 C 原子与乙烯分子的 C 原子的吸附位置类似, 但乙炔基吸附的中心位置要更靠近顶位. C 原子的间距为 0.131 nm, 比乙烯分子中 C 原子的间距更短. H 原子与吸附在顶位上的 C 原子相连接, C—H 键大致沿衬底的 Ni 原子链方向, 与 Ni 表面呈 45° 角.

[1] Andson C E, Bandy B J, Chesters M A *et al* 1983 *Spectrosc. Relat. Phenom.* **29** 315
 [2] Stroschio J A, Bare S R, Ho W 1984 *Surf. Sci.* **148** 499
 [3] Weinelt M, Huber W, Zebisch P *et al* 1992 *Surf. Sci.* **271** 539
 [4] Gutdeutsch U, Birkfenheuer U, Bertel E *et al* 1996 *Surf. Sci.* **345** 331
 [5] Cramer J, Bertel E 1994 *Appl. Phys. A* **59** 459
 [6] Sham T K, Carr R G 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 4091
 [7] Gießel T, Terborg R, Schaff O *et al* 1999 *Surf. Sci.* **440** 125
 [8] Zaera F, Hall R B 1987 *Surf. Sci.* **180** 1
 [9] Zaera F, Fischer D A, Carr R G *et al* 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5335

[10] Zhuang Y Y, Wu Y, Zhang J H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1185 (in Chinese) [庄友谊、吴悦、张建华等 2001 物理学报 **50** 1185]
 [11] Zhang J H, Wu Y, Zhuang Y Y *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1189 (in Chinese) [张建华、吴悦、庄友谊等 2001 物理学报 **50** 1189]
 [12] Cao P L, Ellis D E, Freeman A J 1982 *Phys. Rev. B* **25** 2124
 [13] Delley B, Ellis D E 1983 *Phys. Rev. B* **27** 1024
 [14] Lee L Q, Cao P L 1996 *J. Phys: Condens. Matter* **8** 3313
 [15] Li B, Bao S N, Zhuang Y Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 202 (in Chinese) [李波、鲍世宁、庄友谊等 2003 物理学报 **52** 202]

- [16] Teter M P , Payne M C , Allan D C 1989 *Phys. Rev. B* **40** 12255
- [17] Troullier N , Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 43
- [18] Ceperly D M , Alder B I 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [19] Gonze X , Beuken J M , Caracas R *et al* 2002 *Comput. Mater. Sci.* **25** 478
- [20] Yamamoto T , Itoh N *et al* 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** L527
- [21] Charlier J C , Gonze X , Michenaud J P 1993 *Phys. Rev. B* **47** 16162
- [22] Veithen M , Ghosez P 2002 *Phys. Rev. B* **65** 214302
- [23] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188

Adsorption geometry of C_2H_4 and C_2H on Ni(110) surface*

Li Bo Bao Shi-Ning Cao Pei-Lin

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

(Received 13 October 2003 ; revised manuscript received 13 July 2005)

Abstract

The favorite adsorption sites of ethylene (C_2H_4) and acetylide (CCH) on the Ni(110) surface are investigated by the theoretical calculation of the pseudo-potential plane-wave method. At low coverage the ethylene molecule occupies approximately the midway between the short-bridge and atop sites. The C-C axes of molecules are almost parallel to the ridges of the Ni atoms. The tilt angle of C-C axis relative to the Ni surface is about 12° . The C—C bond length is 0.147 nm. At high coverage (0.5 ML), ethylene molecules form a (2×4) phase. The local adsorption sites of two ethylene molecules in a surface unit mesh are found to be quite similar to that at low coverage, but the C—C bond lengths are shorter than that in the case of the low coverage. The adsorption site of acetylide, decomposed from ethylene, is similar to that of the ethylene molecule on the surface, but there is a small displacement towards the atop site, the C—C bond length is 0.131 nm, and the hydrogen atom bonds with the carbon atom at an atop site, the tilt angle of C-H axis relative to the Ni surface is about 45° .

Keywords : ethylene (C_2H_4) and acetylide (CCH), pseudo-potential plane-wave method, adsorption geometry

PACC : 6820, 8265, 6890

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10374079, 10274072).