

吸附于铜表面的一氧化碳的平衡位置、 结合能和芯电子能级移动

——简化的集团模型研究

吴 汲 安

(中国科学院半导体研究所, 北京)

一、模 型

定量地研究原子(或分子)和固体表面之间的互作用, 对于了解在表面上发生的吸附过程和化学反应极为重要。对一个真实的由吸附物和固体衬底组成的体系作精确的量子力学处理是不可能的, 所以必须引入一些简化和近似, 使这样一个多体体系可介。

最近, Bagus 和 Seel^[1] 用 Cu_5CO 集团来模拟 CO 在非弛豫和非重构的 $\text{Cu}(100)$ 表面上的吸附。表面第一层只取一个原子, 记为 Cu_1 , 第二层取 Cu_1 的四个最近邻, 记为 Cu_2 。CO 垂直于表面, 因而集团的 z 轴与 CO 的核间轴线相合。他们用从头计算法研究了 Cu 上吸附的 CO 的芯电子谱。这种方法是从被研究体系的正确的电子哈密顿算符出发, 不引入任何实验数据(除了用一些基本物理常数)。对于包含大量电子的集团, 这种计算的花费很大。

我们对集团 Cu_5CO 作了简化。表面第二层的四个 Cu_2 原子用四个 H 原子取代(图 1)。这种取代的依据为: (1) 吸附于金属表面的分子的局域特性主要决定于此分子和它的最近邻衬底原子间互作用。用 H 原子取代的表面第二层 Cu 原子, 对吸附分子 CO 来说并非最近邻原子; (2) H 和 Cu 原子的电负性 (Pauling) 分别是 2.1 和 1.9, 它们很接近。我们相信, 计算中第二层的 Cu 为 H 取代对表面 Cu_1 原子的电荷转移的影响不大; (3) H 和 Cu 原子的最外层轨道上都是一个 s 型电子(虽然 Cu 是过渡金属元素, 但与 Fe、Ni 和其它过渡金属元素不同, d 壳层已为 10 个电子占满)。然后, 我们用 Roothaan 所描述的闭壳层和开壳层体系的 Hartree-Fock LCAO 法计算自由的 CO 和 CuH 以及集团 CuH_4 和 H_4CuCO 的电子态。 CuH_4 和 H_4CuCO 集团都满足 C_{4v} 对称性。所有的计算是自旋限制的 Hartree-Fock 计算。有关这方面理论

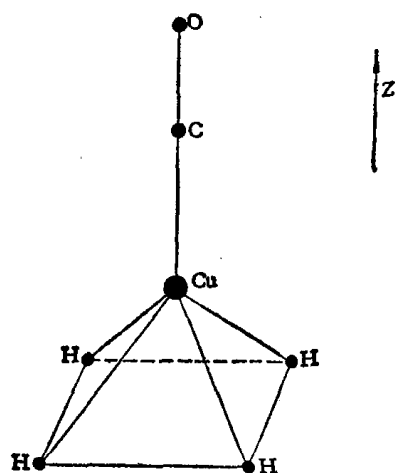


图 1 本研究所用的 H_4CuCO 集团模型的概图。集团的 z 轴和 CO 核间轴线相合

都满足 C_{4v} 对称性。所有的计算是自旋限制的 Hartree-Fock 计算。有关这方面理论

本文 1983 年 10 月 11 日收到。

可以参看 Roothaan 的文章^[2]。本文报道了吸附于 Cu(100) 表面的 CO 的平衡位置、结合能和芯电子能级移动。采用这种简化的集团模型,使昂贵的从头计算节省了大量计算机时间。

二、计算和结果

在集团计算中,确定基态的电子组态是重要的问题之一。不过,本研究中我们选取 CuH₄ 和 H₄CuCO 集团的电子态与 Cu₅ 和 Cu₅CO 的基态^[3]相应,即只考虑 CuH₄ 和 H₄CuCO 的 ²E 态,电子组态分别是 7a₁²1b₁²1b₂²4e³ 和 12a₁²1b₁²1b₂²5e³ (这里只写明每种对称性中最高的占据的分子轨道)。

为了节省所需的内存和计算量,本计算选用最小并缩高斯轨道 (Min. CGTO) 作为基函数。H 原子用 STO-3G^[3]。C、O 和 Cu 原子的基函数则用 Huzinaga 的 Min. CGTO^[4]。为使 Cu 的“价带”中以及与 CO 键合中有 4p 轨道参加,我们特别替加了 Cu 的 4p 极化函数。经优化后,它的三个初基高斯函数的指数和并缩系数分别是 5.80103、0.25296、0.05518 和 -0.00734、0.51932、0.62851。

集团计算中,C 和 O 的间距 R_{C-O} 固定于 2.3161 bohrs,这是我们对自由的 CO 计算所得的键长。R_{Cu-H} 和 R_{H-H} 固定于 2.7094 bohrs,它是 CuH 的键长计算值。在 R_{H-H} = R_{Cu-H} 条件下,我们对 CuH₄ 集团也计算了 Cu 和 H 的平衡间距,结果与 CuH 的键长很接近。

改变吸附分子 CO 到表面 Cu 原子的距离,我们计算集团 H₄CuCO 的总能量 E_{tot},由能量曲线可以找到吸附分子 CO 的平衡位置。吸附于 Cu(100) 表面的 CO 的结合能则由

$$E_B = -[E_{tot}(H_4CuCO) - E_{tot}(CuH_4) - E_{tot}(CO)] \quad (1)$$

得到。表 1 是 Cu(100) 表面上化学吸附 CO 的平衡位置和结合能的计算结果,它们与 Bagus 和 Seel 用 Cu₅CO 集团计算结果^[5]相近,与实验值相符。

表 1 吸附的 CO 的平衡位置 R_{Cu-CO} 和结合能 E_B

	本 计 算	文献[1]	实验测量
R _{Cu-CO} (bohrs)	3.95	3.88	3.6±0.2 ^[6]
E _B (eV)	0.76	0.45	0.6—0.7 ^[7]

自由的 CO 和集团 H₄CuCO 的电离势的计算用了两种办法。第一种办法是用初态的轨道直接得到电离后末态波函数和能级,我们用 I (冻结)来表示电离势(对于开壳层体系,I = -ε 并不精确成立)。冻结轨道近似中并不考虑由于被电离电子的离去所致轨道的弛豫。第二种办法是自洽地计算电离态的波函数,由体系的末态(电离态)和初态(未电离态)的总能量之差得到电离势为 I (弛豫)。冻结轨道近似下,吸附的 CO 电子能级移动为

$$\Delta E_F = I(\text{冻结; CO}) - I(\text{冻结; H}_4\text{CuCO}), \quad (2)$$

包括轨道弛豫效应,能级移动则为

$$\Delta E_R = I(\text{弛豫; CO}) - I(\text{弛豫; H}_4\text{CuCO}). \quad (3)$$

自由的 CO 芯电子电离势和集团 H₄CuCO 的类 CO 芯电子电离势的计算结果与 Bagus 和 Seel 报道的理论结果^[5]以及 XPS 实验值都列于表 2 和表 3。由 (2) 和 (3) 式定义的吸附的 CO 能级移动在表 3 中给出。用冻结轨道近似计算所得电离势的值过大,而且吸附的 CO 芯电子能级移动的方向与实验结果相反。考虑轨道弛豫效应,计算结果大有改善,能级移动方向与实验结果一致。因此,在电离势的计算中,轨道弛豫效应是不可忽视的。

表2 自由 CO 分子的芯电子电离势的理论值和实验值

空穴	I (冻结)	I (弛豫)	I (弛豫) (D.Z. CGTO)	I (弛豫)(文献[1])	实验值 ^[10]
$O_{1s}(eV)$	560.2	548.1	543.5	541.9	542.3
$C_{1s}(eV)$	311.5	308.5	300.1	297.6	296.2

表3 Cu(100)表面上吸附的 CO 芯电子电离势和能级移动的理论值和实验值

空穴	本计算(冻结)	本计算(弛豫)	文献[1](弛豫)	实验值 ^[9]
$I_{O_{1s}}(eV)$	562.2	547.1	538.0	539.1
$\Delta E_{O_{1s}}(eV)$	-2.0	+1.0	+3.9	+3.2
$I_{C_{1s}}(eV)$	313.3	304.4	292.8	292.1
$\Delta E_{C_{1s}}(eV)$	-1.8	+4.1	+4.8	+4.1

我们计算了 H_4CuCO 集团中不同原子上的电荷数,得到H原子只转移掉 0.01 个电子电荷。表面第二层 Cu 原子为H原子取代的简化集团模型不会太影响 Cu 表面上化学吸附的 CO 的局域特性的计算结果。

集团的 LCAO 法计算中,恰当地选取基函数对所得结果之精确度很重要。我们又用 Double Zeta CGTO^[9] 对自由 CO 作了从头计算,电离势的结果也列于表 2,它们与精确计算的结果以及实验值相符甚好。这表明在研究吸附体系时,为得到更精确的结果,吸附分子的基函数用 Double Zeta 精度的基函数是必要的。

Ag 和 Au(最外层轨道上也都是一个 S 电子)的电负性也都与H的电负性相近,我们相信,同样的简化集团模型可用于研究这些金属表面上的化学吸附。

致谢:计算是在美国加利福尼亚大学(圣巴巴拉分校)计算中心做的。W. Palke 教授提供了计算程序。作者感谢 B. Kirtman 教授和 H. Metiu 教授的有益讨论。

参 考 文 献

- [1] Bagus, P. S. & Seel, M., *Phys. Rev.*, B23(1981), 2065.
- [2] Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, 23(1951), 69; 32(1960), 179.
- [3] Hehre, W. J., Stewart, R. F. & Pople, J. A., *J. Chem. Phys.*, 51(1969), 2657.
- [4] Tavouktsoglou, A. N. & Huzinaga, S., *J. Chem. Phys.*, 72(1980), 1385; Tatewaki, H. & Huzinaga, S., *J. Chem. Phys.*, 71(1979), 4339.
- [5] Dunning, T. H., *J. Chem. Phys.*, 53(1970), 2823.
- [6] Andersson, S. & Pendry, J. B., *Phys. Rev. Lett.*, 43(1979), 363.
- [7] Tracy, J. C., *J. Chem. Phys.*, 56(1972), 2748.
- [8] Thomas, T. D., *J. Chem. Phys.*, 53(1970), 1744.
- [9] Brundle, C. R. & Wandelt, K., in *Proceedings of the 7th International Vacuum Congress and 3rd International Conference Solid Surfaces* (Eds. R. Drobrozensky et al.), Pergamon, Oxford, 1978.