

## Pt/Cu(001)-p(2×2)-O 表面吸附结构的总能计算

赵新新<sup>1,\*</sup> 陶向明<sup>2</sup> 宓一鸣<sup>1</sup> 谭明秋<sup>2</sup><sup>1</sup>上海工程技术大学, 上海 201620; <sup>2</sup>浙江大学物理系, 杭州 310027)

**摘要:** 采用密度泛函理论(DFT)研究了氧吸附后 Pt/Cu(001)表面合金的原子结构和表面性质. 计算结果表明, 在Pt/Cu(001)-p(2×2)-O 表面最稳定结构中, 衬底表面原子层不发生再构, 氧原子吸附于 4 重对称的 Pt 原子谷位, 每个氧原子吸附能约为 2.303 eV. 吸附结构的 Cu—O 和 Pt—O 键键长分别为 0.202 和 0.298 nm, 氧原子的吸附高度  $Z_{\text{Cu-O}}$  约为 0.092 nm. 吸附前后 Pt/Cu(001)-1ML(monolayer)表面合金的表面功函数分别为 4.678 和 5.355 eV. 吸附表面氧原子和衬底的结合主要来自氧原子 2p 轨道和衬底金属原子 d 轨道的杂化作用, 氧原子吸附形成的表面电子态主要位于费米能级以下约-2.7 eV 处.

**关键词:** 密度泛函理论; Pt/Cu(001)-p(2×2)-O; 吸附能; 功函数; 电子态密度  
**中图分类号:** O641; O647

## Total Energy Calculations on the Geometry Structure of Pt/Cu(001)-p(2×2)-O Surface

ZHAO Xin-Xin<sup>1,\*</sup> TAO Xiang-Ming<sup>2</sup> MI Yi-Ming<sup>1</sup> TAN Ming-Qiu<sup>2</sup><sup>1</sup>Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, P. R. China;<sup>2</sup>Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China)

**Abstract:** Density functional theory was used to determine the geometric structure and adsorption properties of Pt/Cu(001)-p(2×2)-O surface using ultra-soft pseudo-potential (USPP) methods. The calculation results indicated the Pt/Cu(001)-p(2×2)-O surface in favor of no reconstruction adsorbent model with oxygen atoms adsorbed on hollow sites above platinum atoms of the second layer. The adsorption energy of an oxygen atom is about 2.303 eV with respect to the oxygen molecule. The surface work function for this adsorbate-adsorbent system is estimated to be 5.355 eV. Bond lengths of Cu—O and Pt—O were calculated to be 0.202 and 0.298 nm, respectively. The adsorption height ( $Z_{\text{Cu-O}}$ ) of oxygen atoms is about 0.092 nm. Surface electronic structures show that the cohesive effect between adsorbates and adsorbent is mainly due to the hybridization between metal d and oxygen 2p orbitals. The localized surface state is mainly generated at -2.7 eV below the Fermi energy  $E_{\text{F}}$ .

**Key Words:** Density functional theory; Pt/Cu(001)-p(2×2)-O; Adsorption energy; Work function; Density of state

过渡金属表面吸附系统在化学催化以及磁存储介质领域潜在的应用前景, 使此类问题成为当今表面研究中的热点之一<sup>[1-6]</sup>. 金属表面吸附系统大致上可以分为两大类: 一类是金属-金属吸附系统, 即金属原子吸附于金属表面, 此类结构很大程度上由

两种金属的表面自由能大小决定; 另一类是非金属-金属吸附系统, 吸附结构主要由非金属和金属原子之间形成的共价键的性质决定.

表面吸附结构是研究表面性质的关键. 氧原子在 Cu 表面吸附结构的研究始于 1956 年, 当时 Young

Received: October 4, 2008; Revised: November 24, 2008; Published on Web: December 22, 2008.

\*Corresponding author. Email: bighunter@suse.edu.cn; Tel: +8621-67791191.

上海市高校选拔培养优秀青年教师科研专项基金资助课题(06XPYQ44)

等<sup>[1]</sup>指出 Cu(001)表面比其他低指数表面更容易被氧化. 此后对于氧原子在 Cu(001)表面的吸附结构有许多不同的报道<sup>[2-4]</sup>. 1988 年 Zeng 等<sup>[5]</sup>提出了缺陷再构模型(miss row, MR), Jacobsen 和 Nørskov<sup>[6]</sup>确认 MR 也是氧原子在 Cu(110)表面的最稳定吸附结构. 此后低指数铜表面的 MR 结构引起了人们广泛的关注<sup>[7-10]</sup>. 金属 Pt 原子在 Cu(001)表面形成的表面合金是 CO 分子氧化和加氢反应潜在的低温催化剂<sup>[11-16]</sup>. Pt/Cu(001)表面合金的原子结构是理解此类过程发生机理的最根本性问题. 从上世纪 90 年代开始, Graham 等人<sup>[17]</sup>研究分析了 Pt/Cu(001)表面的原子结构和 Pt 原子的表面分布. 低能电子衍射(LEED, low energy electron diffraction)实验表明, 低覆盖度的 Pt/Cu(001)表面结构在室温下是无序的, 在 1 ML(monolayer)覆盖度附近才显示出比较明显的  $c(2\times 2)$  结构<sup>[18-21]</sup>. 采用 SATLEED 软件包分析各可能结构的 Pendry-R 因子得到, Pt/Cu(001)- $c(2\times 2)$ -1 ML 表面合金的最表面层为 Cu 原子, Pt 原子在表面第二和第四层与 Cu 原子形成  $c(2\times 2)$  的合金结构.

氧原子吸附后, Pt/Cu(001)表面再构形成  $p(2\times 2)$  结构, AlShamaileh 等<sup>[22]</sup>否定了 Pt/Cu(001)- $p(2\times 2)$ -O 表面存在 MR 再构的可能性, 认为在 Pt/Cu(001)- $p(2\times 2)$ -O 吸附结构中, 氧原子吸附于 Pt 原子谷位, 表面层 Cu 原子缺失 25%. 密度泛函理论(DFT)的平面波赝势方法对表面结构的预测具有很高的计算精度. 在过去的工作中, 我们小组采用该方法分析了 N 和 O 原子在 Cu(001)表面的吸附结构和表面电子态<sup>[23,24]</sup>, 得到的计算结果与实验结果具有很好的—致性. 为了在理论上进一步论证 Pt/Cu(001)- $p(2\times 2)$ -O 表面的吸附结构, 本文采用平面波和共轭梯度(CG)的超软赝势方法(USPP)研究氧原子吸附前后 Pt/Cu(001)表面合金的原子结构和表面性质. 吸附能的计算结果基本排除了由 LEED 实验推测的吸附结构模型<sup>[22]</sup>, 在理论上提出了 Pt/Cu(001)- $p(2\times 2)$ -O 表面的最稳定结构.

## 1 计算方法

本文的密度泛函理论(DFT)计算使用了维也纳从头计算模拟程序包(简称 VASP)<sup>[25]</sup>, 这是一个第一性原理的分子动力学程序包. 离子实与价电子间的作用采用超软赝势方法<sup>[26]</sup>, 电子波函数和电荷密度以平面波为基函数展开. 计算中电子交换关联能采

用广义梯度近似(GGA)的 PW91 方法<sup>[27]</sup>. 表面的模拟则采用由 6-7 个原子层外加一真空层组成的片层模型(slab). 固定一侧三层原子的位置, 提供衬底环境, 而其余的层面则是可以移动的, 用来模拟表面原子的弛豫. 这样处理的优点是在保证计算精度的前提下, 减少了计算量. 计算不同厚度真空层下的表面原子受力情况, 结果表明厚度为 1.1 nm 的真空层可以保证片层间的相互作用力小于  $10^{-3}$  eV·nm<sup>-1</sup>. 大块晶体的布里渊区(BZ)网格化密度为  $15\times 15\times 15$ . 表面  $p(2\times 2)$  原胞的布里渊区(BZ)网格化密度为  $9\times 9\times 1$ . 使用 Monkhorst-Pack(MP)方案自动产生  $k$  点<sup>[28]</sup>,  $15\times 15\times 15$  网格的布里渊区不可约点数目为 120 个,  $9\times 9\times 1$  网格的布里渊区不可约点数目为 25 个. 原子结构优化的总收敛判据为  $10^{-5}$  eV, Hellmann Feynman 原子力的自洽收敛判据为  $10^{-2}$  eV·nm<sup>-1</sup>. 平面波展开的截止能量为 400 eV, 收敛性的计算表明, 这个能量上限足以保证计算结果的精确度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 清洁 Cu(001)和 Pt(001)表面的原子结构

采用分子动力学方法优化得到的大块 Cu 和 Pt 晶体的结构常数和原子结合能如表 1 所示. 大块 Cu 晶体的晶格常数  $a$  约等于 0.3642 nm, 比实验值 0.3615 nm<sup>[30]</sup>约大 0.7%; Pt 晶体的晶格常数  $a$  约为 0.3965 nm, 比实验值 0.392 nm<sup>[31]</sup>大 1.1%. 一般认为, 这是由于 GGA 泛函弱化能带电子间相互作用造成的. Pt 晶体的晶格常数比 Cu 晶体的约大 8.9%. 结构优化的大块 Cu 和 Pt 晶体的原子结合能  $E_c$  分别为 3.523 和 5.511 eV.

结构优化后的清洁 Cu(001)和 Pt(001)表面不发生再构, 表面层原子只在垂直于表面的方向上移动, 表面原子层的弛豫以及相关的表面性质如表 2 所示. 由表 2 可知, 清洁 Cu(001)和 Pt(001)表面第一层原子间距相对大块固体的变化幅度  $\Delta d_1/d$  分别是 -2.7% 和 -2.2%. 其他表面各原子层的弛豫量

表 1 大块 Cu 和 Pt 固体的晶体常数和原子结合能  
Table 1 The lattice constants and cohesive energies of Cu and Pt bulks

Bulk	Cu		Pt	
	This work(PW91)	Expt.	This work(PW91)	Expt.
$E_c/\text{eV}$	3.523	3.51 <sup>[29]</sup>	5.511	5.866 <sup>[31]</sup>
$a/\text{nm}$	0.3642	0.3615 <sup>[30]</sup>	0.3965	0.392 <sup>[31]</sup>

$E_c$ : cohesive energy,  $a$ : lattice constant

表 2 清洁 Cu(001)和 Pt(001)表面的原子弛豫、表面能和功函数

Table 2 Relaxation, surface free energy, and work function ( $\varphi$ ) of clean Cu(001) and Pt(001) surfaces						
Surface	$\Delta d_{12}/d(\%)$	$\Delta d_{23}/d(\%)$	$\Delta d_{34}/d(\%)$	$\gamma^{\text{unrelax}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	$\gamma^{\text{relax}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	$\varphi/\text{V}$
Cu(001)	-2.7	+0.5	+0.5	1.473	1.462	4.633
Pt(001)	-2.2	-0.5	-0.1	1.808	1.805	5.713

$\Delta d_{12}/d$ : the relaxation of first interlayer distance compared with the bulk;  $\Delta d_{23}/d$ : the relaxation of second interlayer distance compared with the bulk;  $\Delta d_{34}/d$ : the relaxation of third interlayer distance compared with the bulk;  $\gamma^{\text{unrelax}}$ : free energy of unrelaxed surface;  $\gamma^{\text{relax}}$ : free energy of relaxed surface

相对比较小,在 $\pm 0.5\%$ 以内,基本上可以认为没有移动.清洁 Cu(001)表面的功函数  $\varphi$  约为 4.633 eV,实验得到的数值为  $4.59\pm 0.05$  eV<sup>[32]</sup>和 4.76 eV<sup>[33]</sup>,两者之间的符合程度是相当高的.清洁 Pt(001)表面的功函数  $\varphi$  约为 5.713 eV.表面自由能的计算步骤如下:首先计算固体每个原子的总能  $E_{\text{bulk}}$ ;其次计算弛豫和非弛豫(001)表面的总能  $E^{\text{relax}}$  和  $E^{\text{unrelax}}$ ,其中  $E^{\text{relax}}$  为一侧固定另一侧弛豫 slab 的总能,  $E^{\text{unrelax}}$  为两侧都固定的 slab 总能;最后计算表面自由能公式如下:

$$\gamma^{\text{unrelax}} = \frac{1}{2A}(E^{\text{unrelax}} + NE^{\text{bulk}})$$

$$\gamma^{\text{relax}} = \frac{1}{A}[E^{\text{relax}} - \frac{1}{2}(E^{\text{unrelax}} + NE^{\text{bulk}})]$$

上式中  $A$  是  $p(1\times 1)$  表面原胞的面积,  $N$  是表面 slab 模型中 Cu 或 Pt 原子个数,在我们的计算条件下  $N=6$ ,  $\gamma^{\text{relax}}$  和  $\gamma^{\text{unrelax}}$  分别是弛豫和非弛豫表面的表面自由能.计算得到弛豫 Cu(001)表面的自由能约为  $1.462 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ,比弛豫 Pt(001)表面的自由能(约  $1.805 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ )小 19.0%,Pt 原子在 Cu(001)表面更倾向于进入衬底形成 Pt/Cu 表面合金结构.

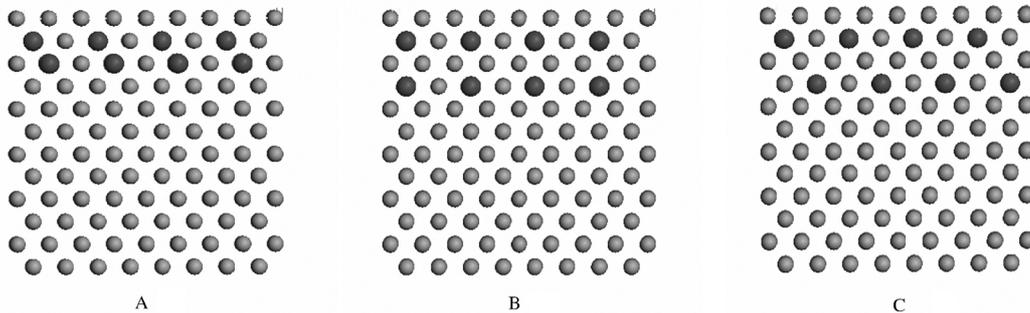
## 2.2 Pt/Cu(001)-*c*(2×2)表面合金结构

LEED 实验<sup>[17]</sup>指出,在 1 ML 覆盖度附近 Pt/Cu(001)表面经高温退火后形成表面合金,最表面层为 Cu 原子, Pt 原子在衬底内部与 Cu 原子形成  $c(2\times 2)$  的合金结构,合金层的 Pt 和 Cu 原子个数比

为 1:1.为了合理地模拟 Pt/Cu(001)-*c*(2×2)表面合金,选择 Pt/Cu(001)-1 ML 表面作为研究对象(覆盖度与文献[19]相同).确定 Pt/Cu(001)-*c*(2×2)-1 ML 结构的关键是确定 Pt 原子的分布和表面原子层结构.对于 Pt/Cu(001)-*c*(2×2)-1 ML 表面的 Pt 原子分布,根据 LEED 实验结果<sup>[19]</sup>Pt/Cu(001)-*c*(2×2)-1 ML 表面 1/2 ML Pt 原子分布于次表面层,则余下的 1/2 ML Pt 原子在衬底内部离表面越远,形成的表面合金要克服的势垒越高,本文只考虑分布于表面第 3 层和第 4 层两种情况, Pt 原子可能的表面分布如图 1 所示.

在图 1 结构 A 中 Pt 原子分布于表面第二和第三层.在结构 B 和结构 C 中 Pt 原子分布于表面第二和第四层.结构 B 的表面第四层 Pt 原子位于表面第二层 Pt 原子的正下方,两层 Pt 原子处于“平行”位置;结构 C 的表面第四层 Pt 原子位于表面第二层 Cu 原子的正下方,两层 Pt 原子处于“交错”位置.对于 Pt/Cu(001)-*c*(2×2)-1 ML 表面原子层结构,LEED 实验<sup>[19]</sup>表明该表面层不发生缺失原子再构.考虑到 Pt 原子半径比 Cu 原子大约为 8.9%,本文另外增加了其他三个相近的表面再构模型,即表面层原子缺失 25%、表面层原子缺失 50%和缺行再构(MR).表面合金可能结构的俯视图(表面层原子结构)如图 2 所示.

在图 1 和图 2 中, Pt/Cu(001)-*c*(2×2)-1 ML 表面结构有 3 种可能的 Pt 原子分布及 4 种可能的表

图 1 Pt/Cu(001)-*c*(2×2)-1 ML 表面结构的三种 Pt 原子分布Fig.1 The three distributions of Pt atoms on Pt/Cu(001)-*c*(2×2) 1 ML alloy surface

The black spheres represent platinum atoms; the gray spheres represent copper atoms.

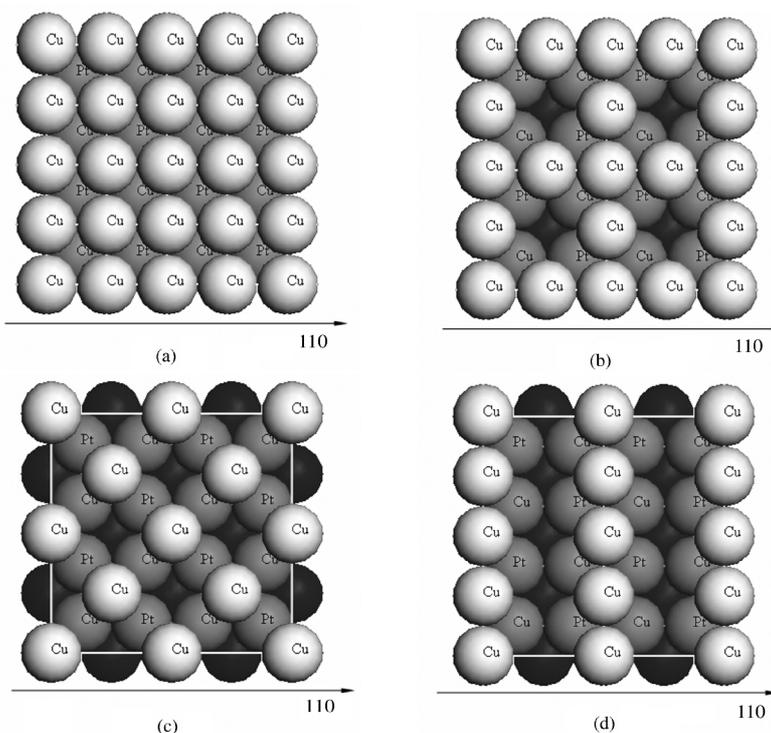


图 2 Pt/Cu(001)-c(2x2)-1 ML 表面合金结构的俯视图

Fig.2 Top views of Pt/Cu(001)-c(2x2)-1 ML surface alloy

(a) unreconstructed top layer, (b) 25% decrease in surface Cu atom density, (c) 50% decrease in surface Cu atom density, (d) missing row reconstruction (MR)

面层结构, 这样一共存在有 12 种表面结构模型. 这 12 种模型的原子数目不同, 总能量不能表示各结构的稳定性, 定义表面自由能计算公式如下:

$$\gamma_{\text{alloy}} = \frac{1}{A'} [E_{\text{Pt/Cu}(001)-c(2 \times 2)} - n_{\text{Cu}} E_{\text{Cu}}^{\text{bulk}} - n_{\text{Pt}} E_{\text{Pt}}^{\text{bulk}}] - \gamma_{\text{Cu}(001)}^{\text{unrelax}}$$

式中  $A'$  为  $c(2 \times 2)$  表面原胞的面积, 12 个表面模型的原胞面积各不相同, 根据不再构  $p(2 \times 2)$  表面原胞面积是  $p(1 \times 1)$  原胞面积的 4 倍, 若  $\text{Cu}(001)-p(1 \times 1)$  原胞面积为  $A_0$ , 则不再构衬底(图 2(a))  $c(2 \times 2)$  原胞面积为  $4A_0$ ; 表面原子缺失 25% 的衬底(图 2(b))  $c(2 \times 2)$  原胞面积为  $8A_0$ ; 表面原子缺失 50% 的衬底(图 2(c))  $c(2 \times 2)$  原胞面积为  $12A_0$ ; 表面 MR 衬底(图 2(d))  $c(2 \times 2)$  原胞面积为  $8A_0$ .  $E_{\text{Pt/Cu}(001)-c(2 \times 2)}$  是结构优化后的表面合金结构总能,  $n_{\text{Cu}}$  和  $n_{\text{Pt}}$  分别为表面合金结构中的 Cu 和 Pt 原子数,  $E_{\text{Cu}}^{\text{bulk}}$  和  $E_{\text{Pt}}^{\text{bulk}}$  分别为大块晶体中每个 Cu 和 Pt 原子的总能量,  $\gamma_{\text{Cu}(001)}^{\text{unrelax}}$  为非弛豫 Cu(001) 表面的表面自由能. 为了便于讨论, 把表面合金结构按照 Xx 编号(X=A、B、C; x=a、b、c、d), 其中大写字母 X 表示 Pt 原子的表面分布情况(如图 1 所示), 小写字母 x 表示表面原子层的再构情况(如图 2 所示). 各表面合金结构的表面自由能  $\gamma$  如表 3 所示. 比较表 3 中各结构的表面自由能可知, 在表面层结构相同

的情况下, Pt 原子分布在表面第二和第四层结构(图 1 结构 B)的表面自由能最小; 在 Pt 原子分布相同的情况下, 表面自由能和表面层结构的关系略显复杂. 表 3 中的表面自由能具有相对意义, 自由能越小, 表面结构越稳定. Pt/Cu(001)-c(2x2)-1 ML 表面合金的最稳定结构为结构 Ba, 即表面 Cu 原子层不发生再构, Pt 原子在表面第二和第四层与 Cu 原子形成  $c(2 \times 2)$  合金结构, 两个合金层的 Pt 原子处于“平行”位置. Pt/Cu(001)-c(2x2)-1 ML 表面的表面自由能约为  $0.138 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ .

结构优化的 Pt/Cu(001)-c(2x2)-1 ML 最稳定表面结构(结构 Ba)的第一层原子间距  $d_{12}$  约为 0.188 nm, 相对大块铜固体的原子间距变化幅度  $\Delta d_{12}/d$  约为 +3.7%, 与 LEED 实验值  $+1.9\% \pm 1.1\%$ <sup>[10]</sup> 基本一致; 表面第二层原子间距相对于固体中的变化幅度

表 3 Pt/Cu(001)-c(2x2)-1 ML 表面合金的表面自由能  
Table 3 The surface free energy of Pt/Cu(001)-c(2x2)-1 ML surface alloy

Model	Unreconstruction(a)	Miss 25%(b)	Miss 50%(c)	Miss row(d)
A	0.550	0.442	0.419	0.486
B	0.138	0.247	0.264	0.277
C	0.313	0.287	0.297	0.317

unit in  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$

$\Delta d_{23}/d$  为+7.4%; 表面第三层原子间距  $d_{34}$  有明显的收缩, 幅度约为-4.2%; 第四原子层间距  $d_{45}$  约为 0.195 nm, 相对于大块晶体间距的变化幅度  $\Delta d_{45}/d$  约为+7.0%. Pt/Cu(001)-c(2×2)-1 ML 表面合金结构的计算结果与 LEED 实验结果<sup>[19]</sup> 具有很好的一致性. 此外计算得到的 Pt/Cu(001)-c(2×2)-1 ML 表面功函数约为 4.678 eV, 比清洁 Cu(001) 表面的功函数(约 4.633 eV)大 1.0%.

### 2.3 Pt/Cu(001)-p(2×2)-O 表面吸附结构和电子态

Pt/Cu(001)-c(2×2) 表面合金在 1/4 氧原子单层吸附后, 经高温退火形成 p(2×2) 表面结构<sup>[22]</sup>. 由于表面合金的 Pt 原子分布在衬底内部, 氧原子的吸附作用一般不改变 Pt 原子的表面分布, 所以吸附表面衬底的可能结构是结构 Bx(x=a, b, c, d). 为了得到 Pt/Cu(001)-p(2×2)-O 表面的最稳定结构, 以氧分子和结构 Ba 为能量零点, 氧原子吸附能的计算公式如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Cu(001)-c(2×2)-Pt}} + \frac{1}{2} E_{\text{tot}}^{\text{O}_2} - \Delta N E_{\text{Cu}}^{\text{bulk}} - E_{\text{Pt/Cu(001)-p(2×2)-O}}$$

式中  $E_{\text{Pt/Cu(001)-p(2×2)-O}}$  为结构优化后的 Pt/Cu(001)-p(2×2)-O 表面结构总能,  $E_{\text{Cu(001)-c(2×2)-Pt}}$  为 Ba 结构总能,  $E_{\text{tot}}^{\text{O}_2}$  为孤立氧气分子的总能,  $\Delta N$  为吸附后每个 p(2×2) 表面原胞中缺失的铜原子数目. 各吸附位置的氧原子吸附能如表 4 所示.

由表 4 可知, 氧原子在图 2 结构各位置的吸附能不尽相同. 氧原子在吸附能小于零的位置, 更倾向于以能量更低的分子态存在. 比较可知, 氧原子在结构 Ba 的 Pt 谷位吸附能最大. 吸附能越大, 吸附结构越稳定. 因此 Pt/Cu(001)-p(2×2)-O 表面的最稳定结构为: 衬底表面原子层不发生再构, Pt 分布于表面第二和第四层, 与 Cu 原子形成 c(2×2) 的合金结构, 氧原子吸附于 Pt 原子谷位.

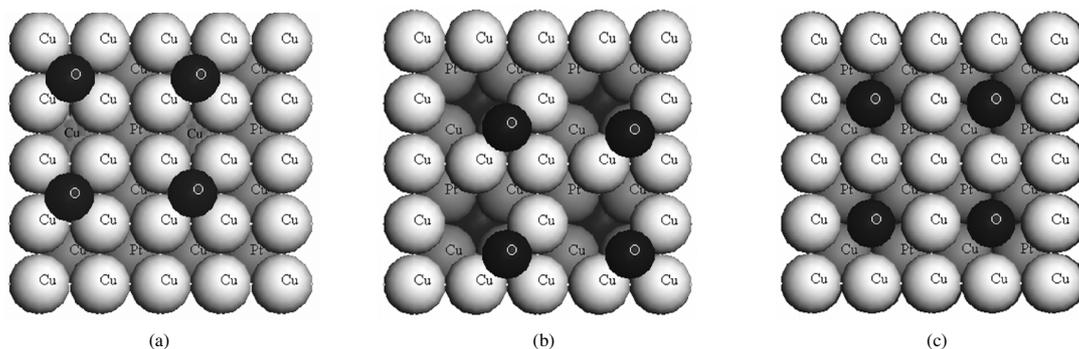
文献[22]中的 LEED 实验认为, Pt/Cu(001)-p(2×2)-O 表面结构表面层原子缺失 25%, 氧原子吸附于 Pt 原子谷位. 比较可知, 理论和实验的差别主要在于氧原子的吸附位置和表面原子层的结构. 为了进一步分析理论和 LEED 实验结果间的分歧, 三个典型的 Pt/Cu(001)-p(2×2)-O 表面结构模型如图 3 所示. 图 3(a) 是 Pt/Cu(001)-p(2×2)-O 表面的最稳定吸附结构; 图 3(b, c) 是与 LEED 实验预测结果相近的表面结构. 结构优化后的表面原子位置如表 5 所示.

根据表 5 所示, 在图 3(a) 结构(最稳定吸附结构)中, 氧原子与紧邻 Cu 原子和 Pt 原子的间距分别

表 4 Pt/Cu(001)-c(2×2) 表面合金的氧原子吸附能  
Table 4 The adsorption energy of oxygen atoms adsorbed on the high symmetry sites of the Pt/Cu(001)-c(2×2) surface

Structure model	Site	Adsorption energy(eV)
unreconstructed surface (Ba)	hollow (Cu)	2.103
	hollow (Pt)	2.303
25% decrease in surface density (Bb)	hollow (Cu)	1.816
	hollow (Pt)	1.794
	missing top	-0.245
50% decrease in surface density (Bc)	hollow (Cu)	0.899
	hollow (Pt)	0.712
	missing top	-0.482
missing row (Bd)	hollow (Cu)	1.128
	hollow (Pt)	0.707
	missing top	-0.483
	missing bridge	0.899

等于 0.204 和 0.298 nm, 表面铜原子层的起伏  $\Delta_1$  约为 0.001 nm, 次表面层两个不同的 Pt 原子相对该层铜原子的起伏  $\Delta_{2(\text{Pt})}$  约为+0.014 和-0.012 nm(“+”表示指向表面的偏移, “-”表示背离表面的偏移), 第三层和第四层的原子起伏  $\Delta_3$  和  $\Delta_4$  都不超过 0.002 nm, 可以认为都在一个平面内, 衬底其他原子层间距  $d_{12}$ 、 $d_{23}$  和  $d_{34}$  在数值上接近, 都在 0.194–0.195 nm 之间. 考虑表 4 的吸附能和表 5 的原子位置数据, 下面从吸附能和原子位置两个方面来讨论理论计算和 LEED 实验结果间的差别. 首先图 3(a) 结构的氧原子高度  $Z_{\text{Cu-O}}$  约为 0.092 nm. 图 3(b) 结构的氧原子吸附位置和表面层原子结构与 LEED 实验一致, 但氧原子高度  $Z_{\text{Cu-O}}$  约为 0.095 nm, 与 LEED 实验值 0.003/0.010±0.013 nm 矛盾. 图 3(c) 结构的氧原子高度  $Z_{\text{Cu-O}}$  约为 0.002 nm, 与 LEED 实验值具有很好的一致性. 其次图 3(a) 结构的氧原子吸附能约为 2.303 eV, 是所有结构中最大的. 图 3(b) 结构的氧原子吸附能约为 1.794 eV, 比相同衬底情况下 Cu 谷位的吸附能 1.816 eV 小, 这说明在 Bb 表面中 Cu 原子谷位是氧原子的稳定吸附位置. 在图 3(c) 结构中表面层原子缺失 25%, 氧原子吸附于缺失原子顶位, 吸附能约为-0.245 eV, 小于零的吸附能说明该位置的氧原子是不稳定的. 在氧原子的吸附位置、氧原子的吸附高度和表面层原子结构等数值上, 图 3(b, c) 结构与 LEED 实验结果是最接近的, 然而吸附能的计算结果却在稳定性上排除这两个结构. 图 3(a) 的最稳定结构与现有 LEED 实验结果是存在分歧的, Pt/Cu(001)-p(2×2)-O 表面的最稳定结构有待实验的进一

图3 Pt/Cu(001)- $p(2\times 2)$ -O 表面吸附结构的俯视图Fig.3 Top views of Pt/Cu(001)- $p(2\times 2)$ -O surface

(a) unreconstructed top layer and oxygen atoms adsorbed on Pt-hollow; (b) 25% decrease in surface Cu atoms density and oxygen atoms adsorbed on Cu-hollow; (c) 25% decrease in surface Cu atoms density and oxygen atoms above Cu atoms of the third layer

步论证. 最后还计算了图 3(a)结构的表面功函数约为 5.355 eV, 与(b)结构的表面功函数(约 5.580 eV)接近, 比(c)结构的表面功函数(约 4.603 eV)大 0.752 eV, 表面功函数的差别主要是由氧原子吸附高度不同造成的.

由于金属原子  $s$  轨道电子的非局域性, 我们主要讨论吸附作用对  $p$ - $d$  轨道局域电子的影响. 采用四面体的积分方法得到吸附前后衬底金属原子  $d$  轨道和氧原子  $p$  轨道的局域电子态密度(local density of states, LDOS)如图 4 所示.

图 4(a)给出的是吸附氧原子  $p$  轨道的局域电子态密度, 氧原子与衬底金属原子轨道的杂化作用形成了具有二维特征的氧能带, 分布在费米能级以下 0 至 -6 eV 之间, 呈现出一定的金属性. 图 4 (b)的第一个小图表示清洁 Pt/Cu(001)表面最外层铜原子的  $d$  轨道 LDOS, 第二和第三个小图分别表

示 Pt/Cu(001)- $p(2\times 2)$ -O 表面层和次表面层与氧原子紧邻铜原子的  $d$  轨道 LDOS. 图 4(c)的第一个小图表示清洁 Pt/Cu(001)表面次表面层铂原子的  $d$  轨道 LDOS, 第二和第三个小图分别表示 Pt/Cu(001)- $p(2\times 2)$ -O 表面最稳定结构中位于氧原子正下方的表面第二和第四层铂原子  $d$  轨道 LDOS. 吸附后表面层铜原子  $d$  轨道的 LDOS (b 图第二张小图)相比于吸附前(b 图第一张小图)在费米能级以下 -2.0 和 -2.7 eV 等位置出现了比较明显的新谱峰; 吸附后次表面层铂原子  $d$  轨道的 LDOS(c 图第二张小图)相比于吸附前(c 图第一张小图)在费米能级以下 -1.6、-2.0 和 -2.7 eV 等位置出现了比较明显的新谱峰. 吸附氧原子  $p$  轨道的 LDOS (a 图)在费米能以下 -2.7 eV 位置也出现了明显的谱峰, 另外图 4c 显示 -2.7 eV 位置的表面电子态谱峰随原子层数的增加而减弱, 因此可以认为氧原子吸附

表 5 Pt/Cu(001)- $p(2\times 2)$ -O 表面结构优化后的原子位置Table 5 Optimized geometry structure of Pt/Cu(001)- $p(2\times 2)$ -O surface

	This work			LEED <sup>[22]</sup>
	Fig.3(a)	Fig.3(b)	Fig.3(c)	
$l_{\text{Cu-O}}$ /nm	0.204	0.190	0.183	0.20±0.02
$l_{\text{Pt-O}}$ /nm	0.298	0.301	2.300	0.21±0.02
$Z_{\text{Cu-O}}$ /nm	0.092	0.095	0.020	0.003/0.010±0.013
$\Delta_1$ /nm	0.001	0.003	0.007	0.007±0.003
$\Delta_{2\text{Pt}}$ /nm	+0.014, -0.012	±0.014	+0.014, 0.000	+0.013±0.004, -0.004±0.004
$\Delta_3$ /nm	<0.001	0.003	0.006	0.001±0.005
$\Delta_4$ /nm	0.002	<0.001	0.001	0.002±0.005
$d_{12}$ /nm	0.194	0.190	0.187	0.189±0.002
$d_{23}$ /nm	0.194	0.195	0.194	0.189±0.002
$d_{34}$ /nm	0.195	0.189	0.194	0.189±0.004
$\varphi/V$	5.355	5.580	4.603	-

$l_{\text{Cu-O}}$ : the bond length of Cu—O;  $l_{\text{Pt-O}}$ : the bond length of Pt—O;  $Z_{\text{Cu-O}}$ : the adsorption height of oxygen atoms;  $\Delta_1$ : the buckling in the first layer Cu atom;  $\Delta_{2\text{Pt}}$ : the buckling in the second layer Pt atoms with respect to the second layer Cu atoms;  $\Delta_3$  and  $\Delta_4$ : the buckling in the third and fourth layer Cu atoms respectively;  $d_{12}$ ,  $d_{23}$  and  $d_{34}$ : the first, second, and third interlayer distances

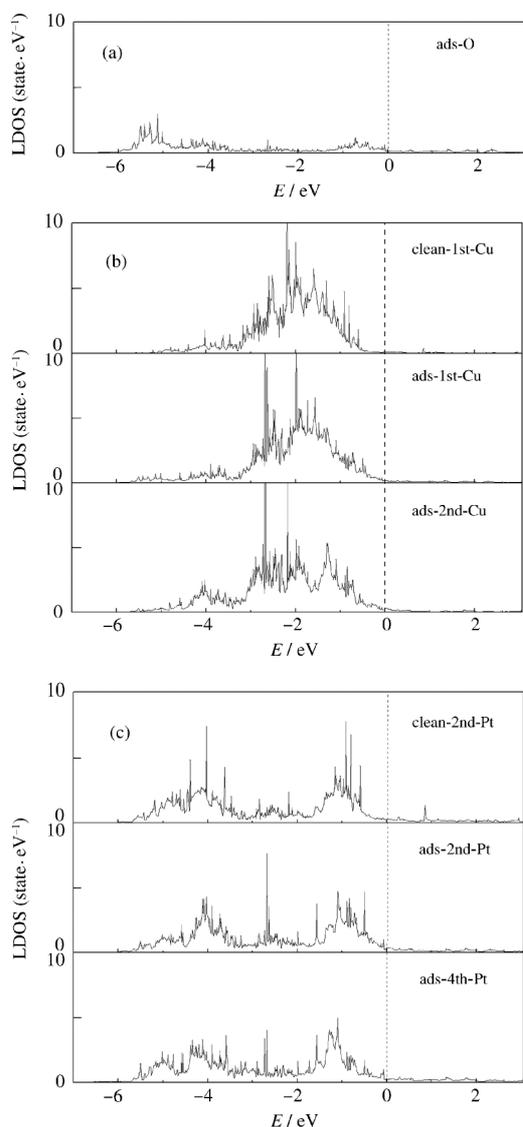


图4 吸附前后 Pt/Cu(001)表面合金原子的局域电子态密度  
Fig.4 Local density of states (LDOS) of the atoms on the Pt/Cu(001) alloy surface

(a)  $p$  orbital LDOS of adsorbed oxygen atoms; (b) first panel is the  $d$  orbital LDOS of outmost copper atoms on Pt/Cu(001)- $c(2\times 2)$  surface compared with that of first and second surface layer copper atoms of Pt/Cu(001)- $c(2\times 2)$ -O surface on second and third panels, respectively; (c) first panel is the  $d$  orbital LDOS of second layer platinum atoms on Pt/Cu(001)- $c(2\times 2)$  surface compared with that of second and fourth surface layer platinum atoms of Pt/Cu(001)- $c(2\times 2)$ -O surface on second and third panels, respectively.

形成的表面电子态主要位于费米能级以下 $-2.7$  eV处, Pt/Cu(001)- $p(2\times 2)$ -O表面结构的氧原子与金属衬底的结合作用主要来自氧原子  $p$  轨道和金属衬底原子  $d$  轨道的杂化作用。

### 3 结论

采用密度泛函理论研究了 Pt/Cu(001)- $c(2\times 2)$ -1 ML 表面合金在氧原子吸附前后的原子结构和表面性质, 得到的主要结论如下:

1) 表面自由能的计算结果表明, Pt/Cu(001)- $c(2\times 2)$ -1 ML 表面层为铜原子, Pt 原子分布在表面第二和第四层, 与 Cu 原子形成  $c(2\times 2)$  的合金结构. 以 Cu 和 Pt 晶体作为能量零点, Pt/Cu(001)- $c(2\times 2)$ -1 ML 表面自由能约为  $0.138 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ .

2) 吸附能的计算结果表明, 在 Pt/Cu(001)- $p(2\times 2)$ -O 表面最稳定结构中, 氧原子吸附于表面的 Pt 原子谷位, 表面原子层不发生再构, 每个氧原子的吸附能约为  $2.303 \text{ eV}$ , 吸附表面的表面功函数等于  $5.355 \text{ eV}$ .

3) 结构优化的计算结果表明, Pt/Cu(001)- $p(2\times 2)$ -O 表面最稳定结构的 Cu—O 键键长  $l_{\text{Cu-O}}$  和 Pt—O 键键长  $l_{\text{Pt-O}}$  分别为  $0.204$  和  $0.298 \text{ nm}$ , 氧原子的吸附高度  $Z_{\text{Cu-O}}$  约为  $0.092 \text{ nm}$ . 吸附氧原子和衬底的结合主要来自氧原子  $p$  轨道和金属衬底原子  $d$  轨道的杂化作用, 氧原子吸附形成的表面电子态主要位于费米能级以下约  $-2.7 \text{ eV}$  处.

通过吸附能的计算基本排除与 LEED 实验结果相近的两个吸附结构模型, 提出了 Pt/Cu(001)- $p(2\times 2)$ -O 表面的最稳定吸附结构. 对 Pt/Cu(001)- $p(2\times 2)$ -O 表面吸附结构的预言, 希望在表面原子层的再构、氧原子的吸附高度和表面功函数等方面得到实验工作者进一步的支持.

### References

- 1 Young, F. W.; Cathcart, J. V.; Gwathmey, A. T. *Acta Met.*, **1956**, *4*: 45
- 2 Woodruff, D. P.; Delchar, T. A. *Modern techniques of surface science*. 2nd ed. London: Cambridge University Press, 1986: 9
- 3 Bagus, P. S.; Illas, F. *Phys. Rev. B*, **1990**, *42*: 10852
- 4 Nørskov, J. K. *Surf. Sci.*, **1994**, *299-300*: 690
- 5 Zeng, H. C.; McFarlane, R. A.; Sodhi, R. N. S.; Mitchell, K. A. R. *Can. J. Chem.*, **1988**, *66*: 2054
- 6 Jacobsen, K. W.; Nørskov, J. K. *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, *65*: 1788
- 7 Atrai, A.; Bardi, U.; Roviada, G.; Zanazzi, E.; Casalone, G. *Vacuum*, **1990**, *41*: 333
- 8 Zeng, H. C.; McFarlane, R. A.; Mitchell, K. A. R. *Surf. Sci.*, **1989**, *208*: L7

- 9 Onuferko, J. H.; Woodruff, D. P. *Surf. Sci.*, **1980**, **95**: 555
- 10 Sun, C. Q. *Surf. Rev. Lett.*, **2001**, **8**: 367
- 11 Tsay, J. S.; Mange, T.; Wandelt, K. *Thin Solid Films*, **2001**, **397**: 152
- 12 Holst, B.; Nohlen, M.; Wandelt, K.; Allison, W. *Surf. Sci.*, **1997**, **377-379**: 891
- 13 Markovic, N. M.; Grgur, B. N.; Lucas, C. A.; Ross, P. N. *Electrochim. Acta*, **1998**, **44**: 1009
- 14 Willerding, B.; Oster, K.; Radnik, J.; Braun, J.; Wandelt, K.; Electron, J. *Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1998**, **93**: 215
- 15 Bittner, A. M.; Winterlin, J.; Ertl, G. *Surf. Sci.*, **1997**, **376**: 267
- 16 Radnik, J.; Wagner, B. D.; Oster, K.; Wandelt, K. *Surf. Sci.*, **1996**, **357-358**: 943
- 17 Graham, G. W.; Schmitz, P. J.; Thiel, P. A. *Phys. Rev. B*, **1990**, **41**: 3353
- 18 Shen, Y. G.; Yao, J.; O'Connor, D. J.; King, B. V.; MacDonald, R. *J. Solid State Commun.*, **1996**, **100**: 21
- 19 AlShamaileh, E.; Younis, H.; Barnes, C. J.; Pussi, K.; Lindroos, M. *Surf. Sci.*, **2002**, **515**: 94
- 20 Vanhove, M. A.; Moritz, W.; Over, H.; Rous, P. T.; Wander, A.; Barbieri, A.; Materer, N.; Starke, U.; Somorjai, G. A. *Surf. Sci. Rep.*, **1993**, **19**: 191
- 21 Pendry, J. B. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1980**, **13**: 937
- 22 AlShamaileh, E.; Pussi, K.; Younis, H.; Barnes, C.; Lindroos, M. *Surf. Sci.*, **2004**, **548**: 231
- 23 Tao, X. M.; Tan, M. Q.; Zhao, X. X.; Chen, W. B.; Chen, X.; Shang, X. F. *Surf. Sci.*, **2006**, **600**(17): 3419
- 24 Tao, X. M.; Tan, M. Q.; Xu, X. J.; Cai, J. Q.; Chen, W. B.; Zhao, X. X. *Acta Phys. Sin.*, **2004**, **53**(11): 3858 [陶向明, 谭明秋, 徐小军, 蔡建秋, 陈文斌, 赵新新. 物理学报, **2004**, **53**(11): 3858]
- 25 (a) Kresse, G.; Furthemuller, J. *Comput. Mater. Sci.*, **1996**, **6**: 15  
(b) Kresse, G.; Furthemuller, J. *Phys. Rev. B*, **1996**, **54**: 11169
- 26 Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B*, **1990**, **41**: 7892
- 27 Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B*, **1992**, **46**: 6671
- 28 Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B*, **1976**, **13**: 5188
- 29 Gschneidner, K. A. *Solid State Phys.*, **1964**, **16**: 276
- 30 Fehrenbach, C. M.; Bross, H. *Phys. Rev. B*, **1993**, **48**: 1770
- 31 Kittel, C. Introduction to solid state physics. 7th ed. New York: Wiley Press, 1995: 57, 58
- 32 Garland, P. O.; Berge, S.; Slagsvold, B. J. *Phys. Rev. Lett.*, **1973**, **28**: 738
- 32 Haas, G. A.; Thomas, R. E. *J. Appl. Phys.*, **1977**, **48**: 86