

1003 - 7713/2000/06 - 0654 - 07

# 氧原子在银原子簇 表面吸附重构的 DFT 研究<sup>\*</sup>

刘 璞, 何天敬<sup>\*\*</sup>, 陈东明, 刘凡镇

(中国科技大学化学物理系, 合肥 230026)

摘 要: 选取三层原子簇模型模拟  $\text{Ag}(110)$  表面, 采用量子化学的电子密度泛函方法(DFT)研究了氧原子吸附在  $\text{Ag}(110)$  表面而引起银表面的多种重构现象。通过计算体系结合能优化得到吸附后体系的表面几何构型, 并给出了相关的电离能、电子跃迁能。计算表明: 氧原子吸附在银原子的长桥位上, 位于银表面之上约  $0.4 \text{ \AA}$  处, 氧原子的吸附引起银原子表面强烈弛豫。第一、二层银原子间距扩张, 第二、三层银原子间距收缩。由于氧原子的吸附, 第一层银原子出现丢失行现象, 第二层银原子出现两两成对现象, 而第三层银原子出现弯曲现象。

关键词: 银原子簇; 氧原子吸附; 表面弛豫和重构; 电子密度泛函方法

中图分类号: O643.1

文献标识码: A

## 1 引 言

表面化学的研究已经发展 30 多年了。近几年来, 有关清洁金属表面与带有吸附物金属表面重构的研究引起科研人员极大的兴趣, 而  $\text{Ag}/\text{O}$  体系一直是人们研究的焦点。这是由它的工业重要性所决定的, 银是甲醇和乙烯氧化<sup>[1-3]</sup>的重要催化剂。

人们在最近几年才意识到不管是由于晶体本身弯曲还是由于吸附物的存在, 金属表面都存在重构现象。这种重构现象不仅局限于最上层, 还深入表面头几层<sup>[4-6]</sup>。对原子簇及分子簇的模型研究, 有用实验手段如 SEXAFS<sup>[7]</sup>、LEED<sup>[8]</sup>来研究体系的几何构型和能量。也有用理论手段如  $\text{DV} - \text{X}_\alpha$  等方法<sup>[9-13]</sup>来研究几何构型、表面重构和结合能。已经有一些研究表明, 在  $\text{Ag}(110) - \alpha(2 \times 1)$  相中, 吸附的氧原子沿  $\langle 001 \rangle$  方向加入会引起银表面本身的强烈重构, 类似于  $\text{Cu}(110) - \alpha(2 \times 1)$ <sup>[14-16]</sup>和  $\text{Ni}(110) - \alpha(2 \times 1)$ <sup>[8, 17, 18]</sup>体系的重构。目前人们对银表面的结构的研究十分有限, 而且各实验技术的结果也不大一致。人们对于氧原子是占据银表面长桥位之上<sup>[7, 19-23]</sup>还是之下<sup>[24]</sup>存在分歧。Selmani 等人采用 4 个原子的原子簇模型来研究  $\text{Ag}(110)$  表面<sup>[23]</sup>, 其缺点是所选用的原子簇原子数目较少, 不足以代表真实的金属表面。另外, 以前关于氧原子吸附在银表面的理论研究中几乎都没有提及丢失行重构现象及给出电离能、电子跃迁能等数据, 而这些数据对了解原子簇生长、吸附和重构及其物理性质都起着十分重要的作用。

我们采用量子化学的电子密度泛函方法(DFT)研究  $\text{Ag}(110) - \alpha(2 \times 1)$  相的氧原子的吸附位置和银原子簇的多种重构现象, 如原子层间距的弛豫现象、第一层的丢失行现象、第二层

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助项目(298783043)。

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人, Email: tj1b@ustc.edu.cn

收稿日期: 1999 - 12 - 21; 修回日期: 2000 - 03 - 20。

的成对现象、第三层的弯曲现象,并和有关实验比较<sup>[24]</sup>。本文结果与实验结果符合较好。

## 2 计算细节

### 2.1 原子簇模型

选择原子簇模型的一般要求为整个原子簇无净电荷和偶极距,原子簇的大小应能够反映所要研究问题的本质。银晶体为面心立方结构,Ag-Ag 间的原子间距为 2.89 Å。在 Ag(110) 表面上应用这些标准,沿其(110)面截取出原子簇模型。这个模型为一个三层共 26 个银原子的原子簇模型。第一层含有 9 个银原子,第二层有 8 个银原子,第三层与第一层结构相同有 9 个银原子。整个体系为  $D_{2h}$  对称性。考虑到所研究的体系为 Ag(110)- $\alpha(2 \times 1)$  相,加上氧原子后整个体系的对称性为  $C_{2v}$  群。我们建立的  $Ag_{26}O_4$  原子簇模型的具体结构如图 1。该模型的俯视图见图 1a,侧视图见图 1b、c、d。其中黑色的圈表示第一层银原子,灰色的圈表示第二层银原子,白色的圈表示第三层银原子;大圈表示银原子,小黑圈表示氧原子。

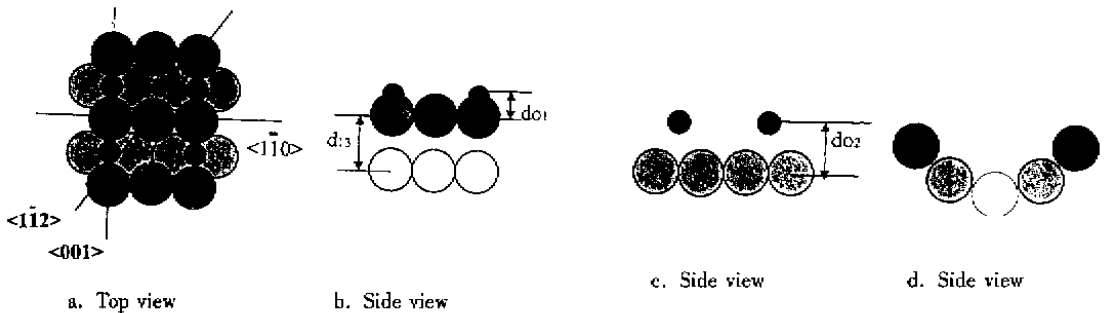


图 1  $Ag_{26}O_4$  原子簇的几何构型图

Fig. 1 Geometry for cluster  $Ag_{26}O_4$

### 2.2 计算方法

本文采用 CI 和电子密度泛函(DFT)中的 DV-X $\alpha$ (Discrete Variational X $\alpha$ )的组合方法进行计算。由于采用了 Guenzburger 和 Ellis 提出的“逐点相消技术”<sup>[25]</sup>,得到的精度比总能的精度高的体系总结能。计算过程中,所有几何构型都用结合能  $E_b$  最大来优化。结合能定义为  $E_b = [nE(Ag) + mE(O)] - E(Ag_nO_m)$ 。基于这个定义,由于对同一分子体系  $[nE(Ag) + mE(O)]$  在各种几何构型中保持不变,故用结合能最高优化几何构型,其实就是用分子的总能量最低原理来优化分子的几何构型。

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 氧原子的吸附位置

几乎所有的实验都一致认为氧原子吸附点沿  $\langle 110 \rangle$  方向,位于 Ag(110) 表面长桥位或长桥位附近<sup>[7,19-24]</sup>。我们分别计算了氧原子吸附在银表面形成  $Ag_{26}O_4$  原子簇的空位、点位、长桥位、短桥位等几种位置的情况。并对氧原子位于银原子簇最上层银原子之上、之内和之下进行了优化计算。发现其结合能在长桥位有明显的最高点,并且其相对顺序为长桥位 > 空位 > 短桥位 > 点位。表 1 给出了氧原子在各个吸附位的优化的最高结合能。数据表明氧原子是吸附在银表面的长桥位,这和大多数研究结果相符合<sup>[7,19-24]</sup>。氧原子的具体位置与氧原子和银

表 1 氧原子在不同吸附位的结合能

Table 1 The binding energies at different adsorption sites

Adsorption site	Long-bridge site	Hollow site	Short-bridge site	Point site
$E_b/eV$	74.500	71.923	68.484	66.579

原子的紧密拥挤程度有很大关系。氧原子位于银团簇点位时,整个氧都在第一层银表面之上,银原子与氧原子较为松散,体积庞大,键之间的吸引较弱,所以结合能最低。短桥位的氧原子与第一层银原子之间结合也较松散,故结合能也比较低。空位的氧原子虽然可以与第一层银原子位于同一平面,但因此与第二层银原子接触过紧,使第二层银原子电子云变形较大,故结合能也比较低。只有吸附在长桥位的氧原子和第一层银原子既结合较紧密,又不致于因氧原子和第二层银原子距离太近而使第二层银原子的电子云变形较大,所以吸附在长桥位的结合能最高。

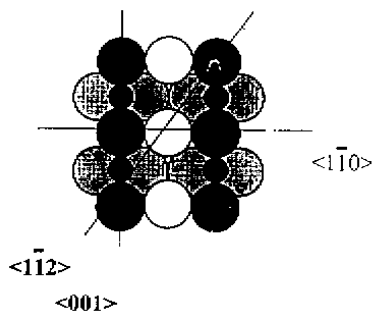
我们又进一步计算了氧原子吸附在长桥位的吸附高度。通过大量采样点的计算,我们发现氧原子吸附在银表面之上。这也和大部分研究一致<sup>[7,19-23]</sup>。我们的结果表明:氧原子在第一层银平面长桥位之上 0.7 Å 处结合能最高,为 74.500 eV,在 0.2~0.5 Å 处结合能几乎相等,结合能随吸附高度变化曲线出现一平台,且仅比最高结合能低 0.2 eV,而在其余位置结合能都较小,比最高结合能小 1~2 eV。氧原子吸附的稳定位置在银表面长桥位上 0.7 Å 处几率最大,而在 0.2~0.5 Å 处也有不少几率。表 2 给出了考虑银原子本身的其他重构之后,  $Ag_{26}O_4$  原子簇的几个相关吸附高度的结合能。上述结果与有关的研究结果比较接近。他们报导的结果是氧原子吸附的稳定位置在银平面长桥位上 0.2~0.5 Å 处<sup>[7,19-23]</sup>。

表 2  $Ag_{26}O_4$  原子簇的结合Table 2 The binding energies of cluster  $Ag_{26}O_4$ 

Position/Å	-0.2	0	+0.1	+0.2	+0.3	+0.4	+0.5	+0.7	+0.8
$E_b/eV$	72.082	71.035	73.031	74.294	74.065	74.180	74.264	74.500	73.119

$Ag_{26}O_4$  模型得到的氧原子的吸附高度与实验还有一定的差距。Canepa 等人实验<sup>[24]</sup>发现在银表面第一层出现丢失行现象,而 Titmuss 等人也认为金属表面会出现一种丢失行重构现象<sup>[26]</sup>。基于这些研究结果,有必要进一步研究丢失行重构机理。在前面原子簇模型  $Ag_{26}O_4$  的基础上,去掉(丢失)原子簇第一层中间的 3 个银原子,设计出  $Ag_{23}O_4$  模型(如图 2)对氧原子的吸附位置进行几何构型优化计算。结果表明,氧原子在第一层银表面长桥位之上 0.4 Å 为最稳定构型,但吸附高度为 0.1~0.3 Å 处也有不少的几率。这一结果比用  $Ag_{26}O_4$  模型得到的氧吸附高度更接近实验测定值。我们在表 3 给出了  $Ag_{23}O_4$  模型的一些典型结合能数据。

从表 3 可见,对于  $Ag_{23}O_4$  原子簇模型,氧的最稳定位置在 0.4 Å 处,结合能随吸附高度变化曲线在 0.2~0.3 Å 处

图 2  $Ag_{23}O_4$  模型俯视图Fig. 2 The top view of cluster  $Ag_{23}O_4$

也出现一平台。这表明氧原子在银表面的吸附位置有一定范围,氧在银表面一定的范围内较易在平面内移动,这有助于解释银对氧是一种很好的催化剂。对比两种原子簇模型并比较结合能表 2 和 3,我们发现:考虑丢失行重构机理后,稳定原子簇模型的最高结合能从 74.500 eV 降到 59.114 eV。通常,原子簇模型的每个原子平均结合能( $E_b/N$ )随着原子个数的增加而升高<sup>[27, 28]</sup>,故丢失了 3 个原子的  $Ag_{23}O_4$  原子簇模型的单原子平均结合能应该比  $Ag_{26}O_4$  原子簇模型的单原子平均结合能低。而我们计算的结果表明在  $Ag_{26}O_4$  模型中平均每个原子的结合能为 2.5 eV,而在  $Ag_{23}O_4$  模型中平均每个原子的结合能为 2.2 eV,这符合每个原子平均结合能( $E_b/N$ )随着原子个数的增大而升高<sup>[27, 28]</sup>的趋势。

表 3  $Ag_{23}O_4$  原子簇的结合能Table 3 The binding energies of cluster  $Ag_{23}O_4$ 

Position/ $\text{\AA}$	0.2	0	+0.1	+0.2	+0.3	+0.4	+0.5	+0.6
$E_b/\text{eV}$	51.147	54.886	54.465	58.599	58.874	59.114	59.099	58.681

关于氧原子的吸附位置,Canepa 等人认为氧原子位于银表面长桥位之下 0.03  $\text{\AA}$  处<sup>[24]</sup>,但其相对误差较大,为(0.03  $\pm$  0.08)  $\text{\AA}$ 。这表明氧原子也可能出现在银表面之上。Pushmann 等用 SEXAFS 实验测定氧原子位于银表面 0.2  $\text{\AA}$  处<sup>[7]</sup>。理论方面的文献<sup>[22, 23]</sup>认为氧原子位于 Ag(110)表面长桥位之上 0.3 ~ 0.5  $\text{\AA}$  处。我们的计算结果是考虑银原子本身重构后,氧原子的最稳定吸附位置位于 Ag(110)表面长桥位之上 0.4  $\text{\AA}$ ,与这些研究十分接近。

### 3.2 银原子的重构

重构可以分为几类。大多数物质都只有层之间层间距的轻微弛豫现象<sup>[26]</sup>,然而我们研究的银表面却表现出更强烈的重构。它有如下几种重构效应:头三层之间的弛豫现象、第一层的丢失行现象、第二层的成对现象、第三层的弯曲现象。其中,第一层银原子的丢失行现象已在前文详细阐述过,这里就不再重复。

银理想晶体的原子间距  $d = 1.445 \text{\AA}$ 。我们的计算结果表明,对于  $Ag_{26}O_4$  原子簇模型,银原子发生了强烈弛豫现象。第一、二层间距扩张了 0.26  $\text{\AA}$ ,扩张为原来的 18%;第二、三层间距缩小了 0.29  $\text{\AA}$ ,收缩了 20%。弛豫现象是大自然的一个十分典型的现象,其中心效应是电子密度的重排。Finnis 和 Heine 首先提出表面电子密度的弛豫将产生一个更平滑的表面<sup>[29]</sup>,好比产生一种表面拉力。电子密度的分布产生的净作用力可引起可观的层之间的变化。表 4 列出了我们的理论计算结果和有关实验的比较。

表 4 结构参数(所有长度单位为  $\text{\AA}$ )Table 4 Some parameters (unit:  $\text{\AA}$ )

Bond	Normal crystal	This work	Experiment <sup>[24]</sup>
Ag I - Ag II	1.45	1.71 <sup>*</sup> , 1.53	1.66 $\pm$ 0.03
Ag II - Ag III	1.45	1.15 <sup>*</sup> , 1.33	1.32 $\pm$ 0.03
Ag III - Ag III	0.00	0.04 <sup>*</sup> , 0.04	0.08 $\pm$ 0.04

\* For  $Ag_{26}O_4$ .

可见,我们的理论计算结果与有关实验结果吻合得相当好。此外,我们还发现银原子的一些别的重要重构现象,即第二层的成对现象(沿  $\langle 110 \rangle$  方向)和第三层的弯曲现象(又称锯齿现象,见图 3,虚线的白圈是未重构的第二层银原子,灰色的圈表示重构后的第二层银原子,实色的白圈表示重构后的第三层银原子)。其中,第二层的成对现象是指银原子两两挤在一起,这两个银原子之间的键长略有缩小。对于  $\text{Ag}_{26}\text{O}_4$  原子簇模型,第二层有两列银原子,每列有 4 个银原子,我们计算表明每列银原子都出现了成对现象,成对的两个银原子键长缩小  $\delta_{\text{Ag}2}$  约  $0.06 \text{ \AA}$ (如图 3a)。第三层的弯曲现象是指第三层的银原子不在一个平面上,轻微的分层,此现象比较微弱,如图 3b,经计算  $\delta_{\text{Ag}3}$  只有  $0.04 \text{ \AA}$ 。

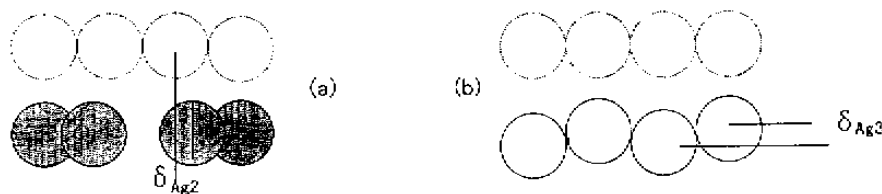


图 3 (a)第二层的成对现象、(b)第三层的弯曲现象

Fig. 3 (a) The pairing of the second layer (b) The buckling of the third layer

经计算,  $\text{Ag}_{23}\text{O}_4$  原子簇也表现出重构现象,但比  $\text{Ag}_{26}\text{O}_4$  原子簇重构轻微。表 5 列出了我们计  $\text{Ag}(110) - \alpha(2 \times 1)$  相的结果与  $\text{Cu}(110) - \alpha(2 \times 1)$  相和  $\text{Ni}(110) - \alpha(2 \times 1)$  相的比较。由此表可以看出三者的重构现象规律基本一致。金属的三层原子都出现弛豫现象,且都是第一层与第二层的层间距扩张,第二、三层层间距收缩。三种金属也都分别出现成对现象和弯曲现象。经比较,我们还发现  $\text{Ag}_{26}\text{O}_4$  原子簇与铜的重构强度更接近,而与镍的重构强度相差稍大。 $\text{Ag}_{23}\text{O}_4$  原子簇的氧原子吸附高度更接近实际,这是因为它的开放结构更有利于氧原子深入表面( $0.7 \sim 0.4 \text{ \AA}$ )。

表 5  $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$  和  $\text{Ni}(110) - \alpha(2 \times 1)$  重构现象对比

Table 5 The comparison of reconstruction of  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$  and  $\text{Ni}(110) - \alpha(2 \times 1)$

$R/\text{\AA}$	$\text{Ag}(110) - \alpha(2 \times 1)$	$\text{Cu}(110) - \alpha(2 \times 1) \}^{14-15}$	$\text{Ni}(110) - \alpha(2 \times 1) \}^{81}$	
$R_m$	1.445	1.278	1.246	
$D_{12}$	$1.71(+18\%)*$	$1.53(+6.2\%)$	$1.49(+17\%)$	$1.30(+4\%)$
$D_{23}$	$1.15(-20\%)*$	$1.33(-8\%)$	$1.21(-6\%)$	$1.23(-2\%)$
$D_{33}$	$0.04(3\%)*$	$0.04(3\%)$	$0.07(5\%)$	$0.05(4\%)$
$\delta_{22}$	$0.06(4\%)*$	$0.09(6\%)$	$0.03(2\%)$	$0.1(8\%)$

\* For  $\text{Ag}_{26}\text{O}_4$ .

### 3.3 银原子簇吸附氧原子的其它性质

我们还计算和比较了银原子簇未吸附氧原子时与吸附氧原子之后的一些其他性质,主要有电离能( $I_p$ )和跃迁能量( $h_\nu$ )。

吸附氧原子之前的  $\text{Ag}_{26}$  原子簇的电离能为  $5.7157 \text{ eV}$ ,我们以前研究  $\text{Ag}_n$  原子簇( $n = 115$ )的电离能<sup>[27]</sup>,发现随原子簇的增大其电离能表现出振荡式下降的趋势,这是一种量子尺寸效应。一个银原子的电离能等于  $7.6 \text{ eV}$ ,而固体银的功函数为  $4.5 \text{ eV}$ 。我们计算的  $\text{Ag}_{26}$  原子簇

的电离能为 5.7157 eV, 其值位于 7.6 和 4.5 eV 之间。这表明我们的计算结果是合理的,  $Ag_{26}$  原子簇也表现出量子尺寸效应。它吸附氧原子后的电离能为 5.3314 eV。可见, 吸附氧原子后,  $Ag_{26}$  原子簇的电离能有所下降。

我们用 Slater 的过渡态方法<sup>[30]</sup> 计算了跃迁能量。吸附氧原子之前  $Ag_{26}$  原子簇的  $h_\nu$  为 2.6133 eV, 而吸附氧原子之后  $Ag_{26}O_4$  原子簇的  $h_\nu$  为 2.5384 eV。可见, 而吸附氧原子之后, Ag (110) 相的跃迁能量有所降低。

## 4 结 论

用银原子簇模型, 我们计算结果表明, 银原子发生强烈弛豫现象。第一、二层间距扩张; 第二、三层间距缩小。通过比较原子簇的结合能, 我们还发现了第一层的丢失行现象, 第二层的成对现象和第三层的轻微弯曲现象。通过构型优化表明, 氧原子吸附在 Ag (110) 表面长桥位之上约 0.4 Å 处, 这些理论计算结果与实验都十分一致。我们还比较了银原子簇吸附氧原子前后的结合能、电离能和电子跃迁能等一些性质。结果表明吸附氧原子后银原子簇的电离能和跃迁能量都有所降低。

## 参 考 文 献

- [1] Ulmann. Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, 1988, A II : 619
- [2] Campbell C T, Paffett M T. *Surf. Sci.*, 1984, **139**:396; Campbell C T. *J. Vacuum Sci. Technol.*, 1984, A2 : 1024
- [3] Barteau M A, Madix R J. The Chemical Physical of Solid Surfaces and Heterogenous Catalysis, edited by King D A, Woodruff D P. North - Holland, Amsterdam, Vol. 4, 1982
- [4] Miller K. Bunsenges Ber. *Phys. Chem.*, 1986, **90**:184
- [5] Moritz W, Wolf D. *Surf. Sci.*, 1985, **L655**:163
- [6] Frechard F, van Santen R A. *Surf. Sci.*, 1998, **200**:407
- [7] Puschmann A, Haase J. *Surf. Sci.*, 1984, **144**:559
- [8] Kleinle G, Wintterlin J, Ertl G, Jona F. *Surf. Sci.*, 1990, **225**:171
- [9] Souzu Y, Tsukada M. *Surf. Sci.*, 1995, **326**:42
- [10] Feng K A, Liu Z H, Cin Z. *Surf. Sci.*, 1995 : **329**
- [11] Li Mengha(林梦海), Me Yirong(莫亦荣), Tan Ka(谭凯), Lin Shuicha(林水潮), Zheng Lansu(郑兰荪), Zhang Qian(张乾二). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1999, **12**:269
- [12] Du Zhiqiang(杜志强), Chen Wanxi(陈万喜), Xu Zhude(徐铸德), Chen Genghua(陈庚华). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1999, **12**:633
- [13] Li Ming(李明), Hu Yongjun(胡勇军), Liu Xianghong(刘向红), Wang Xiuyar(王秀岩), Lou Nanquan(楼南泉). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 2000, **13**:11
- [14] Dür H, Fauster Th, Schneider R. *Surf. Sci.*, 1991, **244**:237
- [15] Parkin S R, Zeng H C, Zhou M Y, Mitchell K A R. *Phys. Rev.*, 1990, **B41**:5432
- [16] Coulman D J, Wintterlin J, Behm R J, Ertl G. *Phys. Rev. Lett.*, 1990, **64**:1761
- [17] Bu H, Roux C D, Rabalais J W. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**:1465
- [18] Besnbacher F, Stensgaard I, Ruan L. *Surf. Sci.*, 1992, **272**:334
- [19] Zanazzi E, Maglietta M, Jona F. *J. Vacuum Sci. Technol.*, 1983, A1 : 1
- [20] Heiland W, Iberl F, Taglauer E, Menzel D. *Surf. Sci.*, 1976, **57**:591
- [21] Rosch N, Menzel D. *Chem. Phys.*, 1976, **13**:243

- [ 22 ] Mrtin R L , Hay P J. *Surf. Sci.* , 1983 , **130** : L283
- [ 23 ] Selmani A , Andzelm J. *International Journal of Quantum Chemistry* , Vol. XXIX : 829 , 1986
- [ 24 ] Canepa M , Cantini P , Fossa P , Mattera F , Terreni S. *Phys. Rev. B* , 1993 , **47** : 15823
- [ 25 ] Guenzbueger D , Ellis D E. *Phys. Rev. B* , 1992 , **45** : 285
- [ 26 ] Titmuss S , Wander A , King D A. *Chem. Rev.* , 1996 , **96** : 1291
- [ 27 ] Tianjing He , Fanchen Liu. *J. Photographic Sci.* , 1996 , **44** : 207
- [ 28 ] Bonacik - koutecky V , Cespiva L , Fantucci P , Koutecky J. *J. Chem. Phys.* , 1993 , **98** : 7981
- [ 29 ] Finis M W. *V. J. Phys.* , 1974 , **F4** : L37 - L41
- [ 30 ] Pan Yugang( 潘毓刚 ) , Li Junqing( 李俊清 ) , *et al.* . The theory and application of  $X\alpha$  method(  $X\alpha$  方法的理论与应用 ) , Science Press( 科学出版社 ) , 1987

## DFT Study on Surface Reconstruction of $\text{Ag}(110) - \sqrt{2} \times 1$ )\*

Liu Ying , He Tianjing\*\* , Chen Dongming , Liu Fanchen

( *Department of Chemical Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026* )

**Abstract** Using a three - layer cluster model , we calculated the bonding energy of the  $\text{Ag}(110) - \sqrt{2} \times 1$  phase by DFT method. O atoms are found to occupy the long - bridge site  $0.04\text{\AA}$  above the silver atoms. At the same time , we confirmed the missing - row reconstruction with the formation of the - Ag - O - Ag - chains along the  $\langle 110 \rangle$  direction. The top three layers of Ag surface are strongly relaxed , with an expansion of the first - to - second layer distance , and a contraction of the second - to - third interlayer spacing , compared to the ideal silver crystal spacing , respectively. A pairing effect of the second - layer Ag atoms and a slightly buckling effect of the third - layer Ag atoms are also found. The results are well consistent with the experimental and other theoretical results.

**Key words** Silver cluster , Atomic adsorption , Surface relaxation and reconstruction , DFT method

\* Project supported by the National Science Foundation of China ( 29873043 ).

\*\* To whom correspondence should be addressed.