

多重散射团簇理论对 CO/ NiO(100), NO/ NiO(100) 吸附系统的分析与比较

庄 飞 唐景昌[†] 何江平 汪 雷

(浙江大学物理系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(1999 年 5 月 14 日收到)

用多重散射团簇(MSC)理论对 CO/ NiO(100)和 NO/ NiO(100)吸附系统的 C 1 s 近边 X 射线吸收精细结构(NEXAFS)和 N 1 s NEXAFS 谱进行了详细的计算和分析. 理论计算表明 CO/ NiO(100)是弱物理吸附, CO 分子与表面的多极静电相互作用很弱, 共振不依赖 C—O 键长的变化, MSC 方法分析表明, CO 是以 C 原子朝下, 吸附在衬底的 Ni—O 键桥上, 可靠性因子计算显示 C 原子的吸附位置距 Ni 原子 0.09 nm, CO 分子中 C 原子距衬底的吸附高度为 0.31 ± 0.01 nm, CO 分子倾斜角不大于 25°. 理论计算证实 NO/ NiO(100)是弱化学吸附, 共振明显地依赖 N—O 键长而变化, NO 分子倾斜角的范围为 35°—55°, NO 键长为 0.118 nm, NO 分子的吸附高度为 0.20 nm. 分析了 CO/ NiO(100) C 1 s NEXAFS 谱中共振峰的物理起因, 讨论了物理吸附与化学吸附物理机制的差别.

PACC: 7870D; 6820

1 引 言

近年来,对于小分子在岩盐型氧化物表面上吸附的研究引起了极大的兴趣. 尤其是 CO, NO 在岩盐型氧化物(例如, NiO, CoO)非极性面(100)面上的研究工作具有一定的代表性^[1,2]. Kuhlbeck 等人曾用从头计算法对 NO/ NiO(100)吸附体系进行了系统的研究^[3], NO/ NiO(100)吸附体系的 N 1 s 近边 X 射线吸收精细结构(NEXAFS)实验谱中出现了较强的 π^* 峰. 理论研究表明, NO 与 NiO 衬底之间以化学键结合, 但比在金属衬底上吸附弱. Kuhlbeck 等人认为 NO 分子是以 N 原子朝下吸附在衬底的 Ni 原子上, N—O 键与表面法线成 45° 角.

作为对比, Cappus 等人测量了 CO/ NiO(100)系统的 C 1 s NEXAFS 谱^[4], 发现在 CO/ NiO(100)吸附体系中 CO 与表面的作用很弱, 在 π^* 峰与 σ^* 峰之间出现了数个弱结构, 其波动的数量级与 π^* 峰相同. Cappus 对 CO 的吸附位作了猜测, 与 NO/ NiO(100)体系相似, 即 C 原子朝下垂直吸附在 NiO 衬底的 Ni 顶位, 但他并未给出任何理论和实验上的直接证明.

Cappus 测量了 CO/ NiO(100)体系的热脱附谱, 该体系的吸附能约为 32.6—36.78 J/mol, 而 NO 在相同表面的吸附能却为 51 J/mol, 显示出 CO 分子与表面的作用很弱. 另外, Pohlchen 等人以 CO-NiO₅H₈ 团簇模拟 CO/ NiO(100)吸附系统^[5], 用从头计算法计算出 CO 分子的吸附能为 0.08 eV, CO 的吸附高度为 0.291 nm. 他们判断这个系统属于物理吸附. 这说明 CO/ NiO(100)与 NO/ NiO(100)吸附系统有本质的区别. 直到现在, 除了从头计算法以外, 这两个系统的 NEXAFS 谱没有用其他的理论分析过.

多重散射团簇(MSC)理论是近些年来发展起来的一种分析表面结构的方法. 这种方法现在已经在多种吸附系统中应用, 取得了一系列的研究成果. 对于金属表面, 如 Ni(100), Cu(100), Ag(100)等, 我们用 MSC 方法求得了 CO, HCOO, C₂H₂ 以及 C₂H₄ 在上述表面的吸附结构^[6-9]. MSC 方法能够提供足够精确的结构参数, 已被证明是研究吸附系统的有效方法. 它能够确定 NEXAFS 谱中新的弱结构的物理起因^[10,11]. 以前, 我们用 MSC 方法研究的所有体系, 均属于化学吸附, 当入射角变化时 π^* 峰与 σ^* 峰会呈现规则的变化, 这些变化是决定表面结

[†]浙江大学物理系表面物理研究室, 杭州 310027.

构的重要依据.但在像 CO/ NiO(100) 这样的弱物理吸附体系中,因为 π 峰很弱,所以在 π 峰与 σ 峰之间的弱结构不能忽略.为了决定吸附结构,必须考虑这些弱结构的特征及其物理起源.

本文用 MSC 方法计算了 CO 和 NO 分子在过渡金属氧化物 NiO(100) 表面吸附的 NEXAFS 谱,根据计算谱线随着吸附分子内部结构参数以及几何吸附参数的变化,分析了 NEXAFS 谱中全部共振峰的物理本质,比较了物质吸附与化学吸附的不同点.最后,经过可靠性因子(R-factor)的详细计算以及与实验 NEXAFS 谱的拟合,确定了这两个吸附系统的结构.

2 MSC 方法的计算步骤

MSC 方法的理论基础以及对吸附系统结构的分析方法已在文献[6]中详细描述.利用 MSC 方法计算 NEXAFS 谱的主要步骤如下:

1. 构造一个团簇来模拟所研究的吸附系统,并在此团簇内将自洽原子电荷密度用 X_a 方法求出团簇的 Muffin-tin 势.

2. 利用 Muffin-tin 势求得原子集团中所有原子的散射相移 ϕ_i .它描写团簇中的所有原子对于中间光电子的多次散射效应.

3. 根据团簇模型,利用相移计算 NEXAFS 谱.在计算的过程中不断调整参数,例如 CO 的键长,CO 分子在表面上的吸附高度,CO 分子的吸附位置等等.逐渐优化参数,根据理论与实验的拟合,确定最佳的结构模型.

3 结果与讨论

3.1 NEXAFS 实验谱的特征

Cappus 的 C 1s NEXAFS 实验曲线分别对应于入射光与法线的不同夹角,取 $0^\circ, 10^\circ, \dots, 70^\circ$ 等值.为了正确显示诸多弱峰的细节特征,Cappus 将 $\times 40$ 的 NEXAFS 实验谱放大后单独描绘,这为我们的理论-实验拟合提供了依据.Cappus 的实验谱具有如下的特征:1) 存在很强的 π 峰,而 σ 峰很弱,且 π 峰的强度随 θ 角从大到小变化逐渐增强.说明 CO 分子垂直吸附在 NiO(100) 表面.2) 在 π 峰与 σ 峰之间,出现了三个弱结构.其中两个峰位于 π 峰附近,

另一个在 π 峰与 σ 峰中间. π 峰与 σ 峰的能量差为 17 eV.

NO/ NiO(100) 的 N 1s NEXAFS 实验谱有两条特征谱线,对应于 $\theta = 10^\circ$ 和 $\theta = 70^\circ$, π 峰与 σ 峰出现了强度交替变化的特征,但是 π 峰的强度始终大于 σ 峰的强度. π 峰与 σ 峰之间的能差为 14 eV.这些特征以及它们的 NEXAFS 谱形是我们的理论计算与实验拟合的主要依据.

3.2 CO/ NiO(100) 吸附模型的建立

作为 MSC 研究的第一步,参照了 Pohlchen^[5]和 Cappus^[4]等人的研究,构造一个包含约 30 个原子的团簇来模拟吸附系统.本文假定的 CO 吸附模型都是以 C 原子朝下直接对着 NiO 表面,但这种吸附模型仍可分为下述 5 种情况:1) Ni 顶位,2) O 顶位,3) Ni—O 桥位,4) 偏离对称位,5) 四度空位.

图 1 为 CO/ NiO(100) 吸附模型示意图.图 1 明确示出 C—O 键长 L 与分子吸附高度 h .为统一表示前 4 种吸附位置,引入参数 x . $x = 0.000$ nm 对应于 Ni 顶位吸附, $x = 0.263$ nm 对应于 O 顶位(NiO 的晶格常数为 0.263 nm), $x = 0.131$ nm 则为 Ni—O 桥位.此外,对于四度空位另行给出说明.

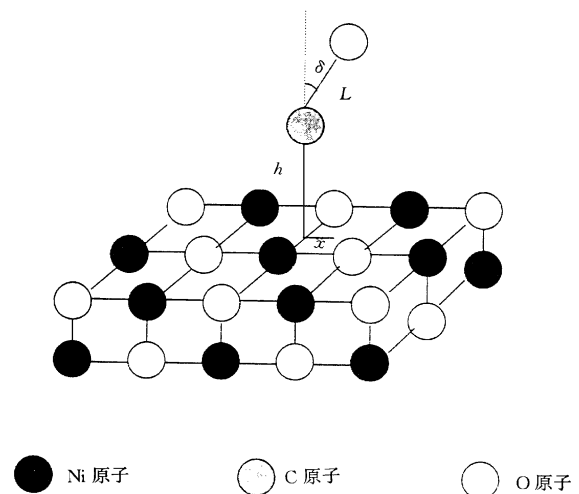


图 1 CO/ NiO(100) 吸附模型示意图 x 为 C 原子在 Ni—O 桥位上到 Ni 原子的距离, h 为吸附高度, L 为 C—O 键长

3.3 NEXAFS 谱中各共振峰物理起因的判定

为了阐明 C 1s NEXAFS 谱中各共振峰的起源,分别计算了参数 L , h 和 x 变化时的 NEXAFS 谱.图 2 为 NEXAFS 谱随 x 变化的情形.从图 2 可看出,当 $x = 0$ 时(即 Ni 顶位),谱线中出现了 6 个

峰. 右边第一峰较高, 峰的峰位有较大的偏离, 与 峰的峰距为 22 eV, 与实验不符合. 当 $x = 0.263$ nm 时, 对应于 O 顶位吸附, 这时 右边第一峰消失, 且 峰位也存在较大的偏离, 与实验谱也不符合. 当 $x = 0.131$ nm 时, 对应于桥位吸附, 整体谱形与实验较符合, 但出现双重 峰, 这是不足之处. 我们发现图 2 中 $x = 0.09$ nm 的峰位及谱形与实验曲线都很符合, 峰与 峰之间正好相距 17 eV. 这个位置值得进一步考察. 还计算了空位吸附的情况, 在空位以及空位的附近计算了一些 NEXAFS 谱, 计算结果示于图 3. 由图 3 可知, 所有计算曲线中 峰右边与 A 峰对应位置都不出现结构, 与实验不符合. 图 4(a) 示出 $x = 0.09$ nm 情况下, 改变

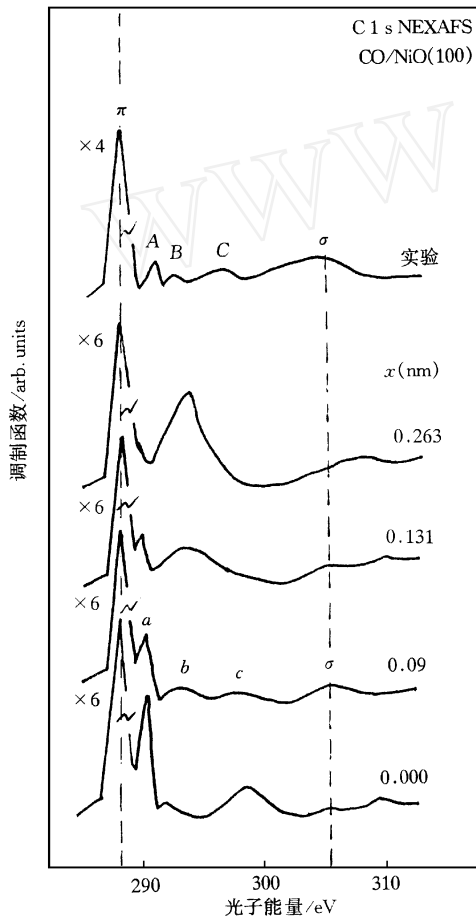


图 2 计算的 C 1s NEXAFS 谱随 x 的变化图 $x = 0.00$ nm 为 Ni 顶位吸附, $x = 0.131$ nm 为 Ni—O 桥位吸附, $x = 0.263$ nm 为 O 顶位吸附

键长 L 值的计算结果. 发现 峰的位置并不随 L 改变, 这说明 CO/NiO(100) 吸附体系的 NEXAFS 谱中的 峰并不是由于 CO 的内部结构引起的, 而是由于其他原因, 这个 键与 C—O 化学键无关. 作为

对比, 计算了 NO/NiO(100) 吸附体系的 N 1s NEXAFS 谱随 N—O 键长变化的曲线, 结果示于图 4 (b). 可以看到当 N—O 键长变大时, 峰向低能方向移动, $L = 0.118$ nm 的曲线 峰的位置与实验相符合. 这说明 N 谱的 共振与 N—O 化学键密切相关, 且符合 峰与键长的变化规律^[11,12]. 所以 NO 在 NiO(100) 表面的吸附属化学吸附.

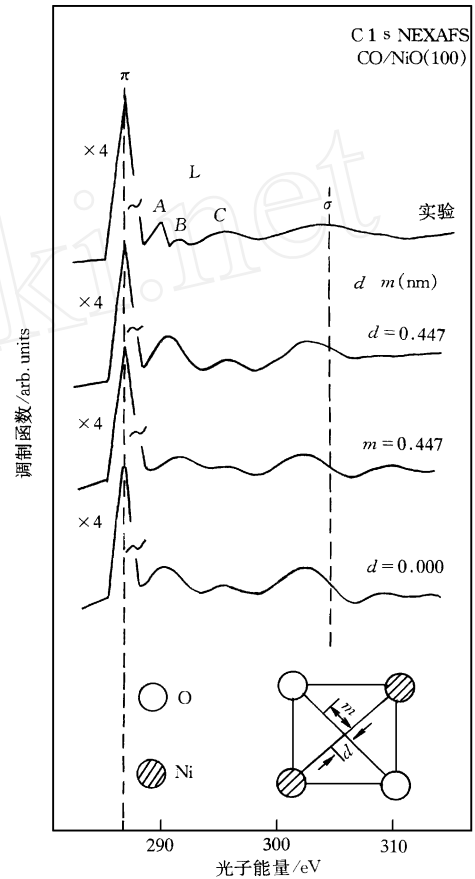


图 3 当 CO 分子吸附在四度空位以及附近时, 计算的理论 NEXAFS 谱 d 和 m 分别为从四度空位到 Ni 和 O 的距离

下面研究吸附高度 h 变化对 C 1s NEXAFS 的影响. 图 5 示出当 h 从 0.18 nm 变化到 0.35 nm 时, 峰的位置向左移动. 这说明 C 谱的 共振依赖于 CO 的吸附高度. 当 h 为化时, 吸附分子与表面的静电多极作用力产生了变化, 这是物理作用. 所以 CO 在 NiO(100) 表面的吸附属物理吸附. 从头计算法计算的吸附能为 0.08 eV, 比化学吸附的键能(数量级为 1 eV) 低得多, 这也说明 CO/NiO(100) 是物理吸附.

与 h 对 共振的影响不同, h 的改变并不影响 共振的位置. 从前面的计算可知, 无论怎样改变内

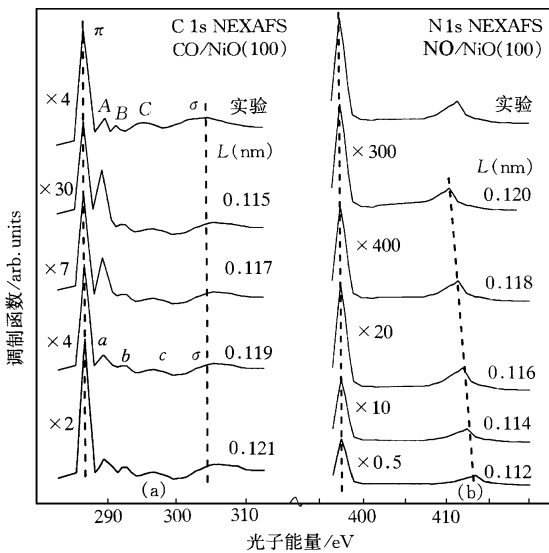


图4 计算的 C 1s NEXAFS 谱随键长的变化图 (L 的变化范围为 0.115 到 0.121 nm) (a), 计算的 N 1s NEXAFS 谱随键长的变化图(L 的变化范围为 0.112 到 0.120 nm) (b)

部和外部的参数，峰的位置总是不变的.这是因为轨道对应于 CO 分子的一个确定的反键态 π^* , 实验证实了这个结论.

现在讨论 峰右边的两个小峰的起因.从汽相 CO 的 C 1s NEXAFS 谱中发现 峰右边出现了一系列的小峰,这是由于 X 射线将 C 原子内层 1s 电子激发之后,C 原子 1s 轨道的空穴与激发出的电子之间形成了不稳定的体系.通过颤抖效应 (shake up),体系与外界交换能量,空穴与电子复合,以达到稳定,因而在 峰附近出现了一系列微弱的震颤结构(或称为卫星峰)^[4,13].在汽相情况下这种现象非常明显.在 CO/ Ni(100) 吸附体系中,这种性质由于 CO 与 Ni 衬底的相互作用较强,较大的 峰掩盖了这些结构.但在 CO/ NiO(100) 吸附体系,因为衬底与 CO 分子相互作用的多极静电力很弱,使得 峰很小,相比之下这种震颤结构变得不能忽略,震颤结构随着远离 峰很快减弱.因为震颤结构是 $1e-1h$ 相互作用的结果,吸附系统几何结构的变化对卫星峰的峰位影响很小,所以当 L 和 h 变化时,卫星峰的峰位几乎不变.本文的计算表明,这两个伴峰满足这些规律.因此可以确定这是震颤结构.我们推测 c 峰与 a 和 b 峰有相同的起源,但从能量估计,c 峰对应于 $2e-2h$ 的复合过程.

图 6 (a) 为 CO 分子倾斜角改变时计算的理论 NEXAFS 谱.可以看出当 $0^\circ \sim 25^\circ$ 时,一系列计算曲线都很相似,且与实验符合得很好.只有 $> 25^\circ$ 计算谱中的 共振峰位才有明显的移动,此时计算谱开始偏离实验谱,所以 CO 分子的倾斜角不会大于 25° .作为对比,计算了 NO 分子倾斜角改变时计算的理论 NEXAFS 谱,结果示于图 6 (b).可以看出当 $35^\circ \sim 55^\circ$ 时,结果与实验相符合.这是因为 N 原子比 C 原子多了一个未成对的电子,电子结构分析表明 NO 原子向衬底大角度的倾斜($\approx 45^\circ$)给出最低的吸附能量^[4],这个从头计算法计算的结果与 MSC 分析结果一致.

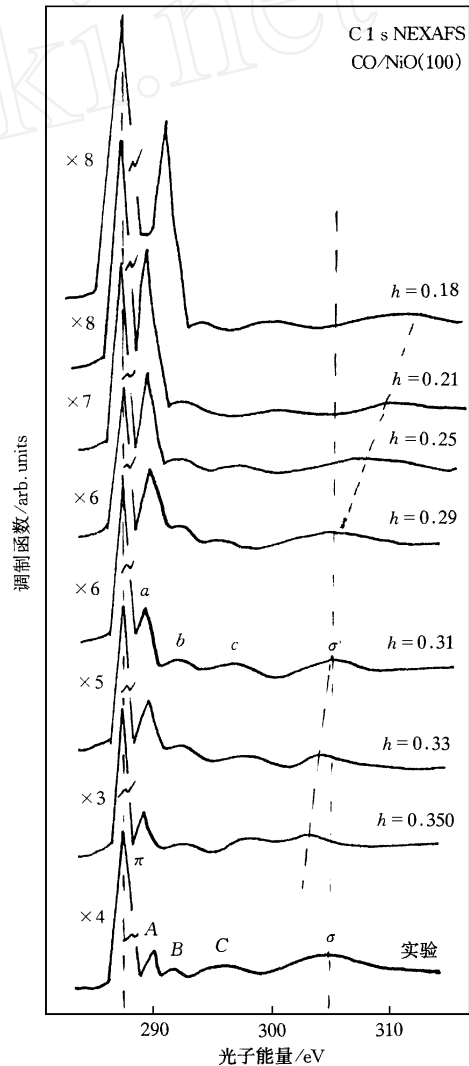


图5 计算的 NEXAFS 谱随吸附高度的变化图 (h 的变化范围为 0.18 到 0.35 nm)

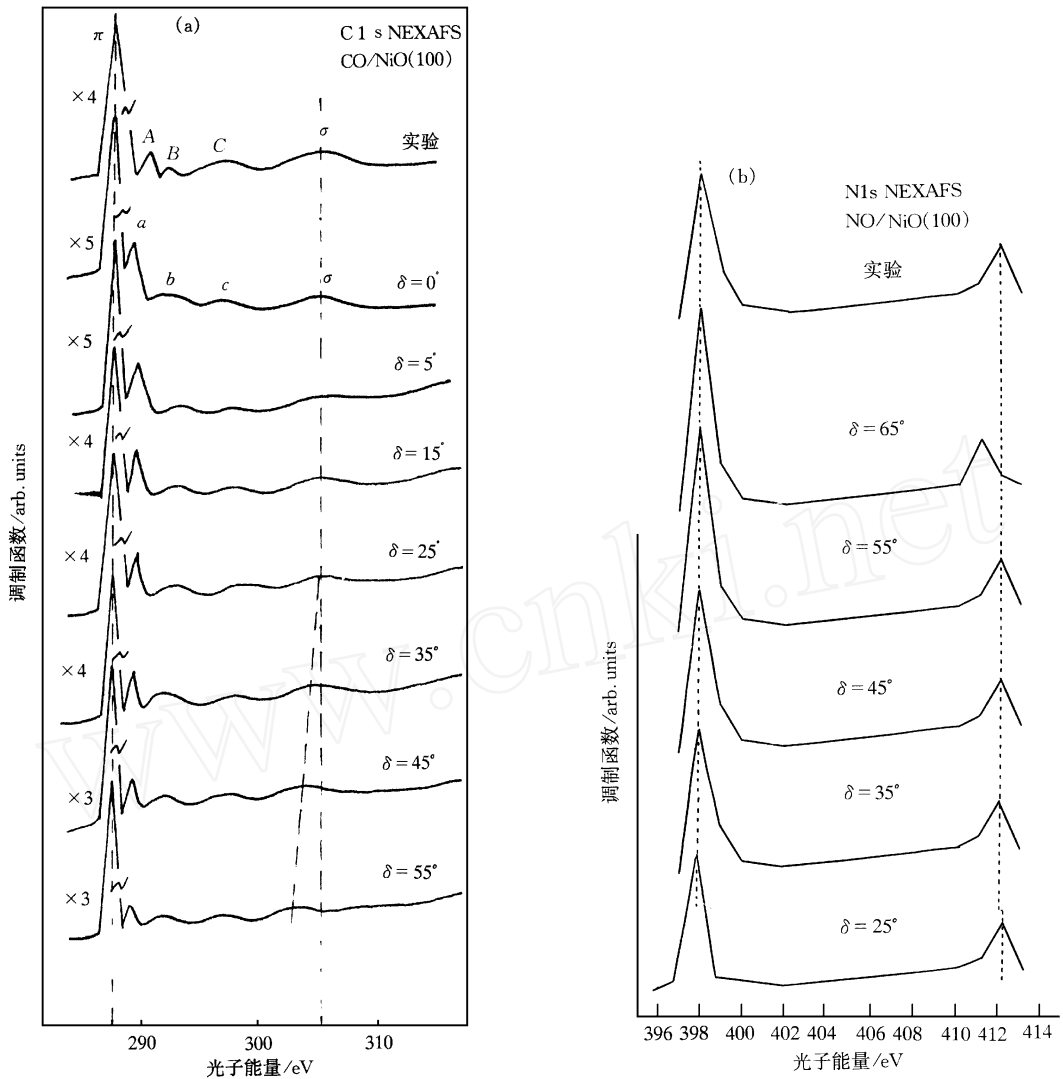


图 6 计算的 C 1s NEXAFS 谱随倾角的变化图(的变化范围为 0 到 55°) (a), 计算的 N 1s NEXAFS 谱随倾角的变化图(的变化范围为 25 到 65°) (b)

3.4 可靠性因子分析

以上是在先固定部分参数的情况下,计算了相应的理论曲线,并讨论了各个结构的物理起因.但因为理论计算中需要同时改变许多参数,因此理论与实验拟合的工作量很大.对于许多相似曲线,无法作出正确判断,尤其是对于弱物理吸附系统,对于多个弱结构峰,凭观察难以判断哪条曲线与实验最符合.为此,借助可靠性因子计算来确定正确的结构.在 LEED 结构分析过程中形成了三种可靠性因子,即 Van Hove 和 Tong 可靠性因子^[14]、Jona 可靠性因子^[15]和 Pendry 可靠性因子^[16].可靠性因子的意义为理论计算谱的数值及其一阶、二阶导数与实验谱

的相应量之差.显然,可靠性因子值越小,理论计算谱越接近实验谱.这样就可以决定出正确的吸附位置和表面结构.以 I_e, I_e, I_e 表示实验数值和它的一阶、二阶导数,以 I_t, I_t, I_t 表示理论计算谱的相应值,取 4 种可靠性因子,它们的定义如下:

$$R_2 = \frac{1}{2} \int (I_e - cI_t)^2 dE / \int I_e^2 dE, \quad (1)$$

$$R_{pp2} = \frac{1}{4} \int (I_e - cI_t)^2 dE / \int (I_e)^2 dE, \quad (2)$$

$$R_{M2D} = \frac{1}{2} \cdot$$

$$\frac{\int dE |I_e - cI_t| |I_e - cI_t| / (|I_e| + \max |cI_t|)}{0.027 \int dE |I_e|},$$

$$c = \frac{I_e d E}{I_i d E} \tag{3}$$

上述三个式子中的 c 为理论对实验的归一化系数,

$$R_{PE} = \frac{1}{2} \frac{dE(Y_e - Y_i)^2}{dE(Y_e^2 + Y_i^2)} \tag{4}$$

其中 Y 称 Pendry 函数,

$$Y = \frac{I/I}{1 + V_i^2(I/I)^2}$$

前三项的可靠性因子主要强调了峰的高度,较小的峰没有得到足够的重视. 而我们的问题需要研究数个小峰贡献,因此应该考虑 Pendry 可靠性因子.

我们对 4 个可靠性因子值求平均,将它作为系统总的可靠性因子. 将计算出的二维可靠性因子图示于图 7(a). 改变参数 x 从 0.00 到 0.263 nm, h 从 0.17 到 0.35 nm,然后画可靠性因子的等高线图,求出最佳的吸附参数为 $x = 0.09$ nm, $h = 0.31$ nm. CO 的高度达到 0.31 nm,此时小分子 CO 与衬底不可能形成化学吸附键,在这个吸附高度下 CO 与衬底只能是物理吸附. 最后计算改变 δ 值的可靠性因子,结果示于图 7(b). 从图 7(b) 可以看出 $\delta = 0$ 的曲线可靠性因子值最小,但在 $0 \sim 25^\circ$ 范围内,计算结果变化不大. 当 $\delta > 25^\circ$ 时,可靠性因子明显变大,这意味着理论与实验不符合. 由此我们判断 O—C 倾斜角小于 25° .

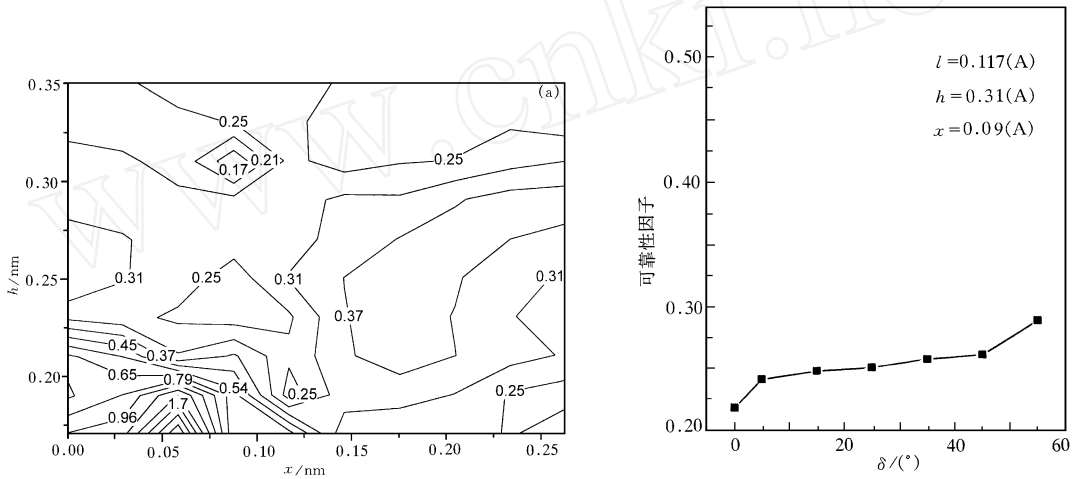


图 7 二维可靠性因子随参数 h, x 的变化图 (h 的变化范围为 0.17 到 0.35 nm, x 的变化范围为 0.00 到 0.263 nm) (a), 可靠性因子随 CO 倾斜角的变化图(δ 的变化范围为 0 到 55°) (b)

4 结 论

MSC 研究显示 CO 在 NiO(100) 表面吸附的 C 1s NEXAFS 谱中的共振峰与 C—O 键长的变化关系不大,而对吸附高度存在系统的依赖关系,说明这是一个物理吸附体系. CO 分子与衬底之间的距离(0.31 nm)比 NO 在相同表面的吸附高度(~ 0.2 nm)大得多,因此 CO 分子与衬底不可能存在化学键,只能是静电多极相互作用. 这导致系统的共振峰非常弱. 计算发现在很强的峰右边的三个弱结构不随分子内部结构变化而移动,其强度随远离峰而迅速减弱,这符合卫星峰的特征. 由可靠性因子分析求得 CO/ NiO(100) 吸附系统的最佳结构常数,其数值为 $L = 0.118$ nm, $h = 0.31$ nm, $x =$

0.09 nm. 这说明 CO 吸附在 Ni—O 键桥上的非对称位. 同时,计算了 NO/ NiO(100) 吸附系统的 N 1s NEXAFS 谱,NO 分子键长为 0.118 nm,吸附高度为 0.20 nm,NO 分子倾斜角的范围为 $35^\circ \sim 55^\circ$.

[1] V. E. Henrich, P. A. Cox, the Surface of Metal Oxides (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
 [2] H.J. Freund, E. Umbach eds. ,Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films. Vol. 33 of Springer Series in Surface Science (Springer, Berlin, 1993).
 [3] H. Kuhlenbeck, G. Odorfe, R. M. Jaeger *et al.* , *Phys. Rev.* , **B43**(1991), 1969.
 [4] D. Cappus, J. Klinkmann, H. Kuhlenbeck *et al.* , *Surf. Sci. Lett.* , **325**(1995), L421.
 [5] M. Pohlchen, V. Staemmler, *J. Chem. Phys.* , **97**(1992), 2583.
 [6] J. C. Tang, S. B. Fu, H. Ji *et al.* , *Science in China*, **A35** (1992), 8.

- [7] J. C. Tang, X. S. Feng, J. F. Shen *et al.*, *Phys. Rev.*, **B44** (1991), 13018.
- [8] X. S. Feng, J. C. Tang, *Surf. Sci.*, **314**(1994), 365.
- [9] Y. Zou, J. C. Tang, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6** (1994), 2949.
- [10] X. F. Hu, C. J. Chen, J. C. Tang, *Surf. Sci.*, **365**(1996), 319.
- [11] 汪 雷、唐景昌, *物理学报*, **48**(1999), 186 [Wang Lei, Tang Jing-chang, *Acta Physica Sinica*, **48**(1999), 186(in Chinese)].
- [12] J. Stohr, *NEXAFS Spectroscopy*, Vol. 25 of Springer Series in Surface Science (Springer, Berlin, 1992).
- [13] D. Menzel, in "Photoemission and the Electronic Properties of Surface", edited by B. Feuerbacher, B. Fitton, R. F. Willis (John Wiley & Sons, Chichester, 1978).
- [14] M. A. Van Hove, S. Y. Tong, M. H. Elconion, *Surf. Sci.*, **64** (1977), 65.
- [15] E. Zanazzi, F. Jona, *Surf. Sci.*, **62**(1977), 61.
- [16] J. B. Pendry, *J. Phys.*, **C13**(1980), 937.

THEORETICAL ANALYSIS AND COMPARATION STUDY OF MULTIPLE-SCATTERING CLUSTER METHOD :FOR CO/ NiO(100) AND NO/ NiO(100) ADSORPTION SYSTEMS

ZHUANG FEI TANG JING-CHANG HE JIANG-PING WANG LEI

(Department of Physics and State Key Laboratory of Silicon Materials Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 14 May 1999)

ABSTRACT

Two different adsorption systems CO/ NiO(100) and NO/ NiO(100) have been investigated by multiple-scattering cluster method. Both N and C 1s near edge X-ray adsorption fine structure (NEXAFS) spectra are carefully calculated respectively, the physical origins of their NEXAFS spectra are compared with each other. The calculation shows that CO/ NiO(100) is quite different from NO on NiO(100): the former is weak physisorbed system in which the adsorption height of CO molecule is larger than that of NO on NiO(100), while the latter is weak chemisorption one that the resonance is sensitive to the intramolecular bond length. We announce for the first time that the CO molecule is taking an asymmetric position in the Ni—O bridge site with 0.09 nm off the top Ni atom. R-factor calculations give the results that the adsorption height of CO on NiO(100) is equal to $0.31 \pm (0.01)$ nm, and the O tilt angle is not larger than 25° . The bond length of NO is 0.118 nm, NO molecule adsorption height is 0.20 nm, and the tilt angle of O—C bond is in the range of 35° to 55° .

PACC: 7870D; 6820