

一氧化碳分子在铁(110)表面上 吸附的角分辨紫外光电子谱*

鲍世宁 黄清龙 徐亚伯

(浙江大学物理系)

1988年9月12日收到

本文报道了用角分辨紫外光电子谱对一氧化碳分子在铁(110)表面上吸附的取向进行的研究。实验结果与理论计算比较表明,在低温下($\approx 150\text{K}$)较低覆盖度时,一氧化碳分子直立铁表面上,分子轴线与铁表面法线的夹角不超过 10° 。

一、引 言

由于过渡金属表面的许多化学、物理性质对表面催化活性有显著的影响,过渡金属表面上吸附与共吸附的性质得到了广泛的研究。铁作为一种重要的催化材料,对它的研究受到越来越多的重视。对一氧化碳分子在其表面上吸附的研究,由于联系着著名的Fischer-Tropsch过程,对于了解一氧化碳加氢反应的催化机理,寻求改进催化剂,有着潜在的应用前景,不少作者在近年已用光电子谱、热脱附谱、俄歇电子谱和电子能量损耗谱等实验手段对此进行了研究^[1-8]。

实验结果表明,在铁(110)面上一氧化碳只有一种顶位吸附状态^[1-3],这不同于铁(100)和铁(111)表面。在后两个表面上一氧化碳分子有几种吸附位^[4-8]。其中有的位,如(100)面上的四度中心位上,一氧化碳分子已被证明有强烈的倾斜,即分子的轴向与表面法向成 45° 角^[6]。由于这种取向有利于金属d电子向一氧化碳分子 $2\pi^*$ 反键轨道的反施,会削弱氧-碳键,使一氧化碳分子易于分解。实验上也观察到其氧-碳伸缩振动频率显著降低^[4,5]。所以有的作者认为一氧化碳在铁表面上的分解,主要是通过这种倾斜吸附的状态进行的。

吸附在铁(110)面上的一氧化碳分子在 200K 以上也开始缓慢分解^[3]。它的吸附取向究竟怎样呢?一些研究者从其角积分光电子谱与一氧化碳在镍表面吸附时相似而定性地认为,一氧化碳分子是直立在铁(110)表面上的。但是至今并无人作过直接的实验来定量地确定它的吸附取向。角分辨光电子谱是确定分子吸附取向的有力工具。本工作就是用这一方法对铁(110)面上的一氧化碳分子吸附进行研究的。

工作中我们采取了两种方式进行实验。一是改变紫外光入射角,测量法向出射电

* 国家自然科学基金资助的课题。

子的 4σ 谱线强度的变化。另一方式是固定入射角而测量光电子的 4σ 谱线强度在各方向出射的分布。前人的研究已经证明, 一氧化碳的 4σ 态发射的光电子强度受衬底影响甚少, 因此可以利用对单个一氧化碳分子的光电子发射理论计算来作比较^[1], 从而确定分子的取向。

此外, 还测定了吸附一氧化碳分子的 5σ , 1π 与 4σ 能级的差值, 并据此讨论了吸附分子分解的机理。

二、实 验

实验在 ADES-400 型角分辨电子能谱仪(英国 VG 公司)上进行。实验中分别使用了 HeI (21.2 eV) 和 HeII (40.8 eV) 两种不同能量的紫外光。

铁(110)单晶经过 $0.5\mu\text{m}$ 粒度的金刚石研磨后, 又经过 $0.03\mu\text{m}$ 粒度的氧化铝机械抛光。并在超高真空中经过多次氩离子轰击和退火处理。为了避免铁单晶体内部氧、硫、碳等杂质元素的偏析, 测试前只用低能量 (0.5 eV) 的氩离子作短时间的轰击 (5 min), 然后进行快速退火。(低于 500°C) 样品的清洁有序度经过俄歇和低能电子衍射的检测。

实验中入射面分别选在(110), (001)和(111)三个方位。一是从 20° 至 80° 改变入射角度, 测量法向出射的 4σ 谱线强度; 二是以 60° 入射, 分别在入射面内和垂直于入射面的平面内测量光电子的 4σ 谱线强度的极角分布。由于入射光斑有一定大小, 为了确定入射角改变引起光斑大小变化对光电子信号强度的影响, 实验中还测量了本谱仪能量分析器的聚焦特性, 并且用来修正了理论计算的结果(见附录)。

由于在 200 K 以上一氧化碳分子在铁(110)表面会缓慢分解。本实验的角分辨光电子谱, 除图 1 外, 都是在样品温度为 150 K 时测得。高纯度的一氧化碳气体 (99.99% 纯度) 自漏阀进入真空室。暴露量由超高真空计测定。一氧化碳在铁表面的覆盖度未经准确确定, 但从角分辨光电子谱中未见谱峰有明显的色散, 可知覆盖度不大, 相邻的一氧化碳分子横向作用可以忽略。

三、结果和讨论

图 1 所示为室温下铁(110)面上吸附一氧化碳后用 HeII 光测得的光电子谱。一氧化碳的 4σ 能级和 $5\sigma/1\pi$ 能级分别在 11.0 eV 和 7.6 eV。将样品加热到 400 K 可以看到一氧化碳的谱峰全部消失。只剩下 5.0 eV 附近的氧和碳的谱峰。由于一氧化碳在铁(110)面上低于室温便开始分解。室温下的光电子谱中已可以看到 7.6 eV 峰的低结合能一侧有一峰。为分解的氧和碳的谱峰。这些结果与 Broden 等人的角积分光电子谱的结果相似^[2]。

图 2 为 150 K 时, 一氧化碳吸附在铁(110)上, 4σ 和 $5\sigma/1\pi$ 态强度对入射角的依赖, 入射光为 HeII (40.8 eV) 紫外光, 在图中可以看到 11.0 eV 左右的 4σ 态信号强度明显地随入射角度变化。 4σ 态信号强度随入射角的变化, 直接反映了入射光矢量与 4σ 态成键方向, 即一氧化碳分子轴向的夹角的变化^[10]。因此一氧化碳分子的吸附取向有可能从 4σ

态强度对入射角的依赖关系中得到。图 3 中的曲线是根据 Davenport's 公式^[10]计算得到的不同倾斜度的一氧化碳分子的 4σ 态强度随入射光角度的变化规律,这里只计及一氧化

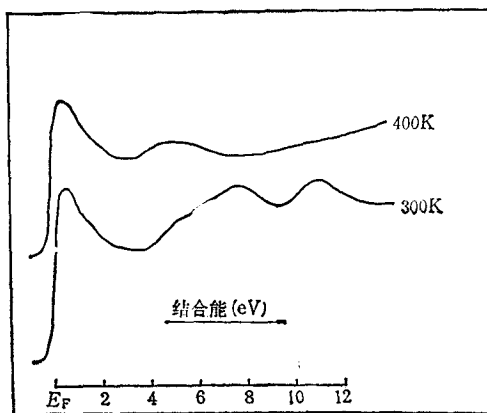


图 1 在 300K 温度下, 300L 一氧化碳在铁(110)面上吸附的 HeII 紫外光电子谱光的入射角为 60° , 光电子为法向接收; 上谱图在样品的温度升到 400K 时, 以同样条件测得

碳分子在入射平面内的倾斜。计算中考虑了铁表面反射光的贡献, 同时根据实验确定的分析器聚焦特性, 对入射角改变引起光斑大小变化的影响作了修正(见附录)。图 3 中的圆圈、圆点和三角形点为实验得到的一氧化碳分子的 4σ 态信号强度随入射角的变化, 它们分别代表了入射面选在(110), (001)和(111)三个不同方位上的实验结果。 4σ 态的强度由图 2 中 4σ 谱峰的面积大小决定。在三个不同入射面内的结果都相当好地符合一氧化碳分子斜度为零的理论曲线。如果考虑了实验误差, 一氧化碳分子的轴有可能偏离铁表面的法向, 但它们的夹角不会大于 10° 。

4σ 态强度在入射面内和与入射面垂直的平面内随出射极角的分布规律, 也证实了一氧化碳分子近似垂直于铁表面的结论。图 4 和图 5 为 4σ 态信号强度随出射极角的变化。

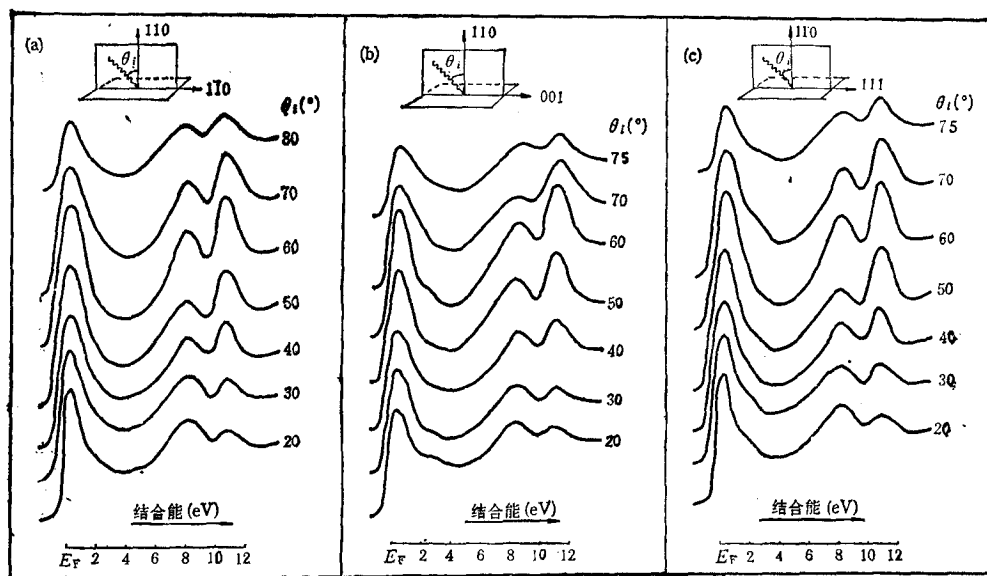


图 2 法向出射光电子信号强度随入射角的变化 3.0L 一氧化碳在 150K 时吸附在铁(110)面上, 入射光为 HeII (40.8eV) 紫外光; (a), (b), (c) 的入射面分别选在(110), (001)和(111)方位

极角改变分别在入射面内和与入射面垂直的平面内。圆点、圆圈和三角形点分别为入射面选在(001), (110)和(111)方位时的实验值。在这里再次看到实验值较好地符合一氧化碳

分子垂直于铁表面时的理论曲线。在图 5 中不同倾斜度的理论曲线经过了归一(以垂直出射时的数值归一), 这样就可以更加清楚地看出一氧化碳分子的轴偏离铁表面法向的可能不会大于 10° 。在以上讨论中, 理论曲线的得到都是假定了一氧化碳分子只在入射面内倾斜。如果考虑它可能按不同比例在各个方位倾斜, 一氧化碳分子倾斜度小于 10° 的结论需要修正, 范围需要改得大一些。

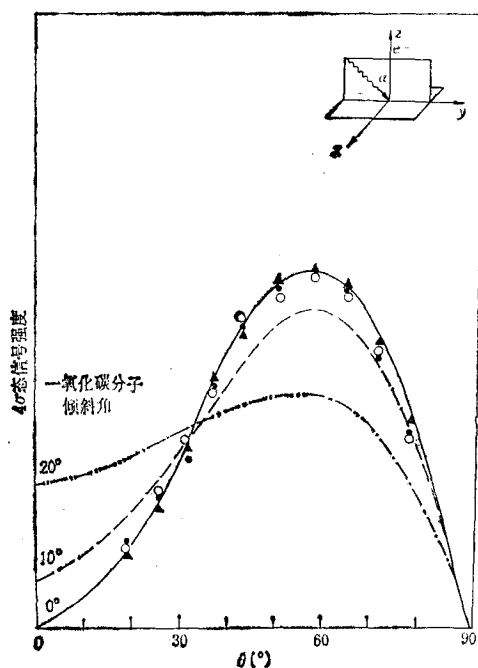


图 3 4σ 态信号强度随入射角的变化规律

测量条件与图 2 同; ○ $\langle 1\bar{1}0 \rangle // y$;
● $\langle 001 \rangle // y$; ▲ $\langle 111 \rangle // y$

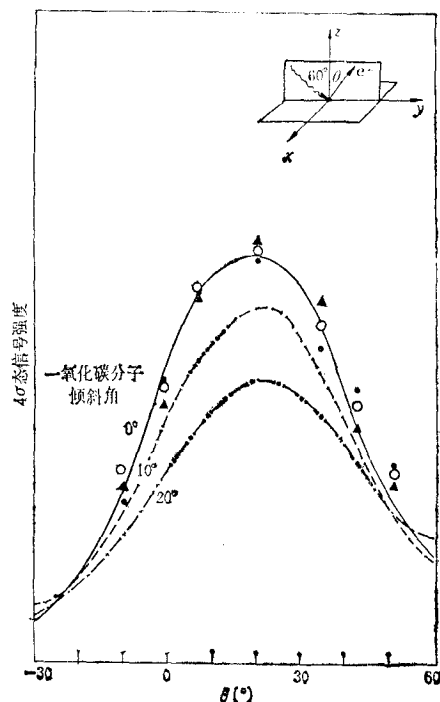


图 4 4σ 态信号强度在入射面内的角分布

3.0L 一氧化碳在 150K 时吸附在铁(110)面上; HeII 紫外光的入射角为 60° ;
○ $\langle 1\bar{1}0 \rangle // y$; ● $\langle 001 \rangle // y$; ▲ $\langle 111 \rangle // y$

图 6 中光电子谱是分别用 HeI (21.2eV) 和 HeII (40.8eV) 紫外光入射得到的。一氧化碳分子 4σ, 5σ 和 1π 轨道上的电子在不同能量的光子作用下, 光电离截面会有很大差别。在 HeI(21.2eV) 紫外光电子谱中 7.0eV 左右的谱峰基本上代表 1π 能级的位置, 在 HeII (40.8eV) 紫外光电子谱中 8.2eV 左右的谱峰则反映 5σ 能级的位置^[1]。为了更清楚地区别 1π 和 5σ 能级, 在实验中 HeI 和 HeII 紫外光的入射角分别选为 0° 和 60° 。根据图 6, 4σ, 5σ 和 1π 能级的位置分别位于 11.0, 8.2 和 7.0eV。这个结果表明一氧化碳在 150K 时吸附在铁(110)表面, 与它在铁的其它面上吸附的大多数情况一致[表 1]。从图 6 上没有观察到如同一氧化碳吸附在铁(100)四度中心位上斜躺时, 4σ 能级较低且垂直发射的 4σ 态信号强度较 5σ/1π 态小的结果^[4]。图 6 的结果也定性地证实一氧化碳分子在铁(110)面顶位上没有强烈倾斜的迹象。

下面讨论 4σ, 5σ 与 1π 能级之间差值能提供什么信息。一氧化碳分子以碳原子朝下近似于垂直立于金属表面, 靠近上面氧原子一端的 4σ 态轨道几乎不参与和金属 d 电子的

耦合, 它的能级位置相对固定, 5σ 和 1π 能级与 4σ 能级的差值反映了 5σ 和 1π 能级的移动。

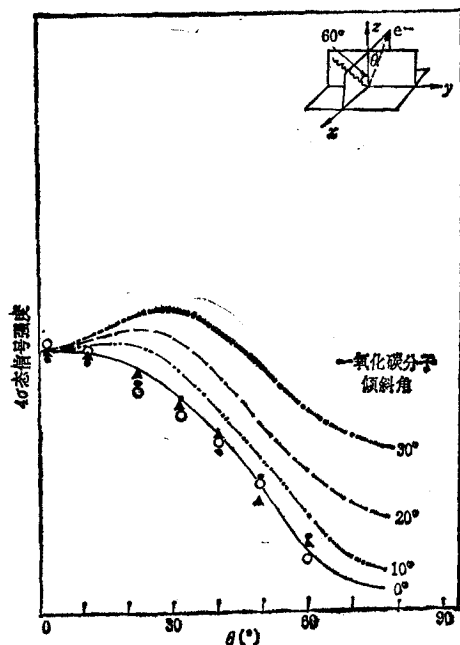


图5 4σ 态信号强度在与入射面垂直的平面内的角分布 测量条件和实验点 $\circ$, $\bullet$, $\triangle$ 选取的方位同图4

与一氧化碳在其它过渡金属表面上吸附的情况相比: 4σ 与 5σ 能级差值接近于在镍上的结果 (见表1), 可以认为在铁表面上的一氧化碳 5σ 轨道与金属 d 电子的耦合要强于铜而跟镍相仿; 而 4σ 和 1π 能级差值, 铁上面的值明显较镍上面的值大 (见表1), 表明在铁上面有较多的 d 电子进入一氧化碳的 $2\pi^*$ 反键态轨道^[12]. 这不仅反映了在铁表面上的一氧化碳的 π 轨道与金属耦合较强外, 还表明它的氧—碳键也应该比镍上弱一些. 高分辨能量损耗谱上的结果也反映了这一点^[2,9]. 这些分析结合上述角分布的结果说明, 垂直吸附在铁表面上的一氧化碳也是可以分解的。

但在另一方面, 电子损耗谱峰显示的氧—碳键伸缩振动频率仍远大于 1700cm^{-1} , 而观察到的分解又是很缓慢, 似乎也不能排除在缺陷上分解的可能. 铁是体心立方晶体, 直立在 (110) 面顶位上的一氧化碳分子, 当

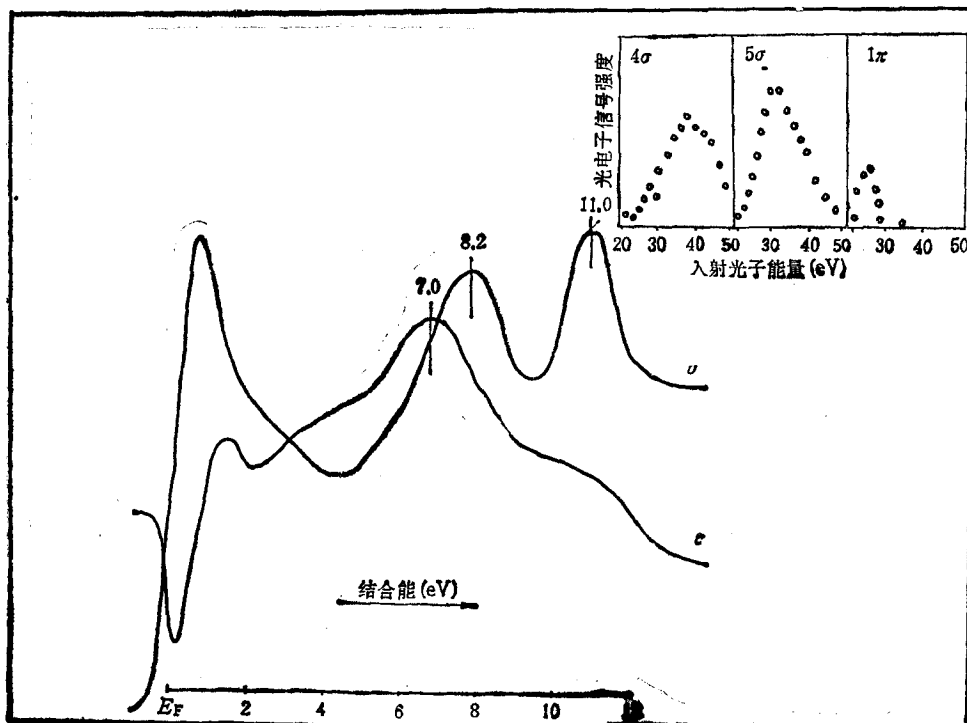


图6 3.0L 一氧化碳在 150K 时吸附在铁(110)面上的紫外光谱 a 为 HeI (21.2eV) 紫外光谱为减出清洁谱后的差谱, $\theta_i = 0^\circ$, $\theta_s = 30^\circ$; b 为 HeII (40.8eV), $\theta_i = 60^\circ$, $\theta_s = 0^\circ$

表 1

	结合能 (eV)			$4\sigma - 5\sigma$ (eV)	$4\sigma - 1\pi$ (eV)	备注
	4σ	5σ	1π			
Cu	10.5	6.9	7.35	3.6	3.15	[16]
Pt	11.7	9.25	8.2	2.45	3.5	[12]
Ni	10.8	8.2	7.8	2.5	3.0	[15]
Ru	10.8	8.0	7.6	2.8	3.2	[14]
Fe	11.0	8.3	6.8	2.7	4.2	$C(4 \times 2)^{[1]}$
(110)	10.6	8.0	7.5	2.6	3.1	$P(2 \times 1)^{[1]}$
	10.8	7.6	6.8	3.2	4.0	低覆盖度 ^[1]
	11.0	8.2	7.0	2.8	4.0	本实验结果
Fe	11.8	7.8	—	4.0	—	四度中心位 ^[4]
(100)	10.8	8.0	7.6	2.8	3.2	顶位 ^[4]
Fe	11.2	8.4	7.0	2.8	4.2	[13]
(111)						

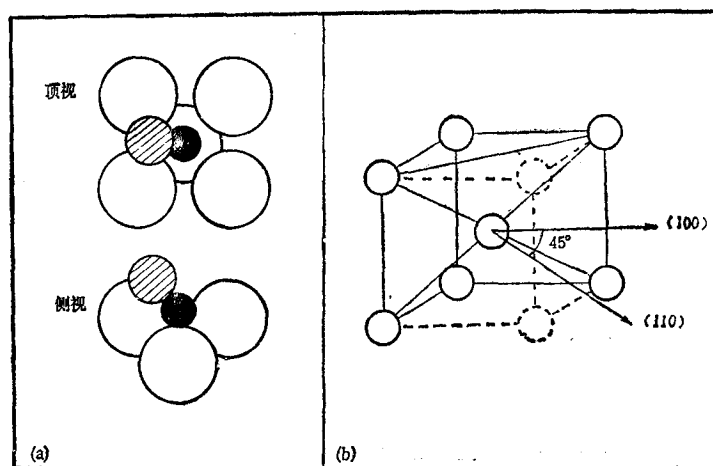


图 7 (a) 一氧化碳在铁(100)面四度中心位上的吸附示意图 黑色圆圈为碳原子, 阴影圆圈为氧原子;

(b) 铁(110)面上缺陷示意图 虚线圆圈为铁(110)面上的台阶原子

吸附位附近有台阶等缺陷时, 它恰好如同吸附在(100)面上的四度中心位, 且分子轴与(100)方向成 45° 角躺倒(见图 7(a), (b)), 而这种吸附状态已被证明是不易脱附, 而易于分解的。所以也不能完全排除真正分解的可能是在缺陷附近的吸附一氧化碳。如果用(110)的邻近面来增加台阶的数目, 可能用 HREELS 检测是否有一氧化碳振动低频率的吸附态。

感谢本校分析测试中心电子能谱室刘古教授和鲍德松同志给予实验上的协助。

附 录

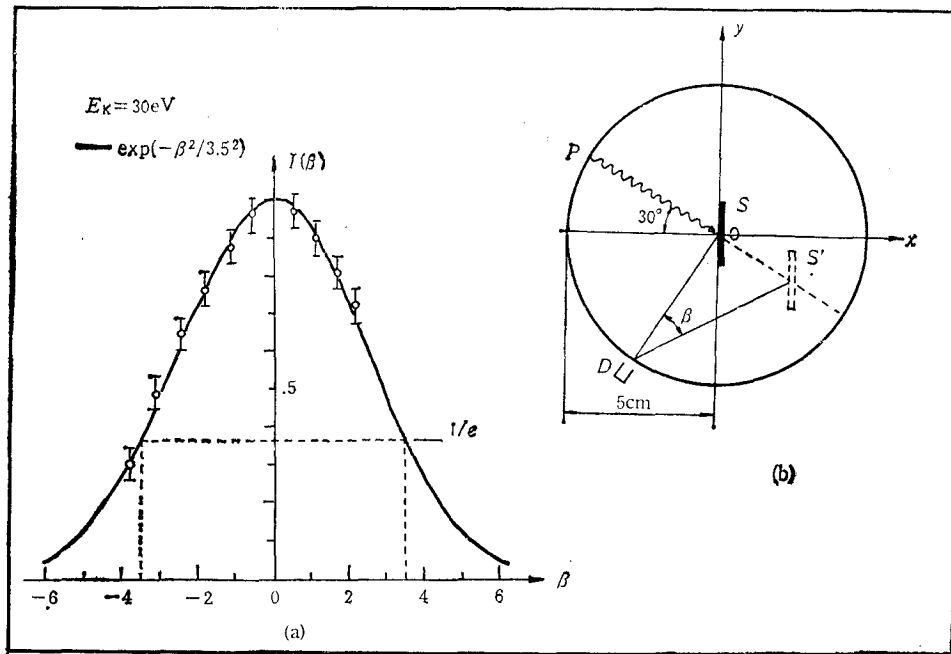
电子能量分析器有一定的聚焦特性, 样品上不同点发射的光电子产生的信号强度不同, 也就是分析器对它们的接收几率不一样。如果从 β 表示样品 S 上中心点偏离分析器聚焦中心面(附录图 1(a))中, 经过分析器聚焦轴 OD 而

垂直于 xy 面的平面)的偏离角,那么可以看到,随 β 的增大,光电子被接收的几率会很快下降,在实验中可以测定这种随 β 的衰减关系.

见附图 1(a), 如果通过改变 x, y , 使样品 S 沿紫外光轴平移,在这样的移动中可以保持光斑在样品上的大小形状不变,在与光轴垂直的方向上接收光电子信号,得到光电子强度与偏离角 β 的关系曲线,如附图 1(b)所示,为高斯函数: $\exp(-\beta^2/\beta_0^2)$, 其中 $\beta_0 = 3.5^\circ$. 由于这里的实验值是各个样品面上出射而被接收到的光电子信号,它为样品面上各点出射信号的总和,

$$I(\beta) \approx \int_S f(\beta, \xi) dS,$$

式中 ξ 是面上一点偏离样品中心的位移的 y 分量,而 $f(\beta, \xi)$ 表示该点上单位面积贡献的光电子信号强度. 这信号强度与该点偏离分析器聚焦中心面的角度有关系. 假定这种关系也是高斯型函数. 光束对样品的入射角为 30° , 光束截面是半径为 a_0 的圆,那么



附图 1 能量分析器的聚焦特性 (a) S 和 S' 为样品; P 为紫外光源;
 D 为能量分析器; (b) 光电子强度与偏离角 β 的关系.

$$I(\beta) \approx \int_{-a_0/\cos 30^\circ}^{a_0/\cos 30^\circ} \exp[-(\sin 30^\circ \xi/R + \beta)^2/\beta_0^2] \cdot \sqrt{a_0^2 - \xi^2 \cos^2 30^\circ} \cos 30^\circ d\xi,$$

R 为样品面到分析器入口处的距离.

$$\text{令 } \xi' = \xi \cos 30^\circ, \text{ 则 } I(\beta) \approx \int_{-a_0}^{a_0} \exp[-(\xi'/\sqrt{3}R + \beta)^2/\beta_0^2] \cdot \sqrt{a_0^2 - \xi'^2} d\xi'$$

$$\text{即 } I(\beta) \approx \exp(-\beta^2/\beta_0^2) \int_{-a_0}^{a_0} \exp[-(\xi'^2/3R^2 + \frac{2}{\sqrt{3}} \beta \xi'/R)/\beta_0^2] \cdot \sqrt{a_0^2 - \xi'^2} d\xi'.$$

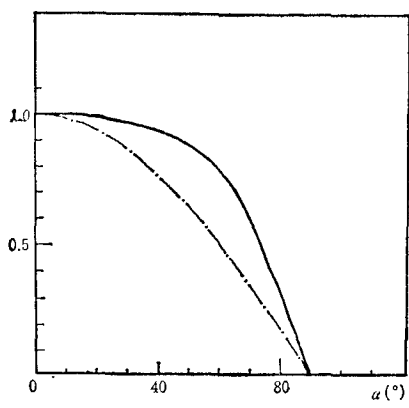
在实验范围内 ($\beta < 10^\circ$), 由数值积分可知近似号右边的定积分是一个关于 β 的缓变函数. 因此, $I(\beta) \approx \exp[-\beta^2/\beta_0^2]$, 这是与实验结果相符的. 所以可以认为样品面上一点的光电子信号与该点偏离分析器聚焦中心面的关系也是高斯型函数的假定近似成立(且 $\beta_0 = 3.5^\circ$).

当样品中心处在分析器聚焦中心 ($\beta = 0$), 而光束入射角为 α 时, 由样品上 P 点发射的光电子被位于法线上的分析器接收的信号强度为

$$I_P(\alpha) \approx (P \text{ 点光强}) \cdot (P \text{ 点光电子被接收的几率}) \approx I_0 \cos \alpha \cdot \exp[-\xi^2/R^2 \beta_0^2].$$

总的光电子信号强度为

$$I(\alpha) \approx \int_S I_P(\alpha) dS \approx I_0 \cos \alpha \int_S \exp(-\xi^2/R^2 \beta_0^2) dS,$$



附图2 斜入射校正因子与 $\cos\alpha$ 函数的比较 实线为 $\cos(\alpha)$; 虚线为 $S_e(\alpha)$

式中积分区域 S 为光束照亮的区域, 近似号右式除以 I_0 称之斜入射的校正因子 $S_e(\alpha)$, 对于 $S_e(\alpha)$ 的计算结果如附图2所示, 为一个大于 $\cos\alpha$ 的函数.

- [1] E. S. Jensen and T. N. Rhodin, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 3338.
- [2] W. Erly, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**(1981), 45.
- [3] G. Broden, G. Gafner and H. P. Bonjel, *Surf. Sci.*, **84**(1979), 295.
- [4] C. Benndorf, B. Nieber and B. Kruger, *Surf. Sci.*, **177**(1986), L907.
- [5] C. Benndorf, B. Kruger and F. Thieme, *Surf. Sci.*, **163**(1986), L675.
- [6] D. W. Moon, S. L. Bernasek, J. P. Lu, J. L. Gland and D. J. Dwyer, *Surf. Sci.*, **184**(1987), 90.
- [7] U. Seip, M. C. Tsai, K. Christmann, J. Kupperts and G. Ertl, *Surf. Sci.*, **139**(1984), 29.
- [8] C. E. Bartosch, *J. Chem. Phys.*, **85**(1986), 1052.
- [9] J. L. Gland and R. J. Madix, *Surf. Sci.*, **143**(1984), 46.
- [10] J. Haase, *Appl. Phys.*, **A38**(1985), 181.
- [11] J. W. Davenport, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**(1978), 433.
- [12] S. R. Bare, K. Griffiths, P. Hofmann, D. A. King, G. L. Nyberg and N. V. Richardson, *Surf. Sci.*, **120**(1982), 367.
- [13] U. Seip, M. Tsai, K. Christmann, J. Kupperts and G. Ertl, *Surf. Sci.*, **160**(1985), 400.
- [14] D. Heskett, E. W. Plummer, R. A. de Paola, W. Eberhardt, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 5171.
- [15] H. S. Luftman, Y.-M. Sun and J. M. White, *Surf. Sci.*, **141**(1984), 82.
- [16] C. Somerton, C. F. McConville, D. P. Woodruff, D. E. Grider and N. V. Richardson, *Surf. Sci.*, **133**(1984), 31.

AN ARUPS STUDY OF CO ON Fe(110) SURFACE

BAO SHI-NING HUANG QIN-LONG XU YA-BO

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT

The chemisorption of CO on Fe(110) surface has been investigated using angle resolved ultraviolet photoemission spectroscopy (ARUPS).

The experimental results, compared with the calculation, show that the molecular axis of Co is nearly perpendicular to the iron surface at 150K and low coverage of CO. The angle between CO axis and the surface normal is less than 10 degrees.