

碱金属促进 CO 在 Ag(110) 上分解的实验证据*

吴 鸣 成

(复旦大学表面物理实验室)

1988年4月4日收到;1988年11月14日收到修改稿

本文用X射线光电子能谱(XPS)和紫外光电子能谱(UPS)研究了CO与预覆盖Na的Ag(110)表面的相互作用。低温下CO饱和吸附在Na/Ag(110)上存在两种吸附态,随衬底温度升高仅留下一种吸附态。实验结果表明,该吸附态与Ag(110)上存在的Na有关。它是CO解离的前驱态。

一、引 言

碱金属在金属表面上作为反应促进物的作用和机理已经引起人们极大的兴趣。CO分子吸附在碱金属修饰的金属表面上是否发生解离一直是一个讨论中的课题。若以元素周期表中Fe,Co,Tc,Ru和W,Re连成的斜线作为分界,CO分子吸附在右边的清洁金属表面上不发生解离,而在左边的金属表面上发生解离^[1]。但真实情况可能要复杂得多。一般认为碱金属修饰表面的电子结构,增强吸附质与衬底之间的电荷转移和反馈,改变吸附质成键状态。因CO分子的键较强,即使与预覆盖碱金属的表面相互作用也不易断裂^[2,3]。但已有证据表明,吸附在Na/Rh(100)和K/Rh(111)上的部分CO发生C—O键断裂^[4,5]。在K/Ru(001)表面上的CO同位素交换实验也表明分子中的O是可以替换的^[6]。然而,碱金属预覆盖在化学吸附作用较弱的贵金属表面上是否也能促进CO分解,实验结果不很明确。有人认为CO在K/Cu(110)表面上生成 $K_mC_qO_q$ 和 $K_{m/2}C_qO_q$ 型化合物^[7]。对这种共吸附模型还需要进一步的实验验证。

本文用X射线光电子能谱(XPS)和紫外光电子能谱(UPS)研究了Na修饰的Ag(110)表面共吸附CO后的性质。实验结果明确地给出了CO在Na/Ag(110)上解离的证据。在低温下的Ag(110)表面上存在两种CO吸附态,随衬底温度的增加,仅留下一种吸附态,详细的实验研究表明,留下的吸附态与表面存在的碱金属Na有关,是CO解离的前驱态。

二、实 验

实验在VG ESCALAB 5超高真空系统上完成。详细的仪器描述和Ag(110)单晶

* 国家自然科学基金资助的课题。

样品的处理见文献 [8]。这里简述如下: 实验系统含双阳极 X 射线光电子能谱紫外光电子能谱。俄歇电子能谱 (AES) 和低能电子衍射 (LEED) 等功能。分析室的本底压强优于 5×10^{-9} Pa。经过改装后的样品架可以从样品背面直接通过钨丝的热辐射加热 Ag 单晶或通过液氮库冷却样品。Ag(110) 表面经过反复 Ar 离子轰击加退火后显示出很尖锐的 (1×1) LEED 图形, 并且 AES 和 XPS 均探测不到任何 S, O 和 C 的沾污。贮存在钢瓶中的高纯 CO 通过一根细的不锈钢管喷射到样品表面。CO 气压由泄漏阀控制, 其纯度由四极质谱计检测。实验中的碱金属源为一个 SEAS 的 Na 蒸发源, 其蒸发电流控制在 4 A。Na 原子在室温下淀积在衬底上, 共吸附 CO 时衬底温度冷却到 142 K。所有光电子能谱的测量均在 142 K 下进行。在 Na/Ag(110) 冷却过程中, XPS 没有探测到 O 和 C 的信号, 表明在我们的工作压强下 (优于 1×10^{-8} Pa) 真空系统中残余气体在冷却过程中对样品表面的吸附可以忽略。

测量 XPS(MgK α) 时, 半球型分析器通能选择为 50 eV, 这时 Ag 3d $_{5/2}$ 峰的半高宽 (FWHM) 为 1.70 eV, 结合能为 367.2 eV。角积分的 UPS 采用 HeI($h\nu = 21.22$ eV) 和 HeII($h\nu = 40.8$ eV) 源, 通能选择为 10 eV。紫外光以 50° 角入射 Ag(110) 样品。最后实验数据的获得和处理均在 PDP-11 微型计算机上完成。

三、实验结果

1. Na 在 Ag(110) 上的覆盖度确定

对于 MgK α X 射线源, Na1s 的电离截面较大, 所以用其 XPS 强度来确定 Na 的生长模式。图 1 显示了符合层状生长模式的实验结果, 曲线折点处对应的 Na 的淀积量即为单层覆盖量。清洁的 Ag(110) 表面有尖锐的 (1×1) LEED 图形。在 Na 的淀积过程中, 随 Na 的覆盖度的增加, LEED 的本底亮度逐渐增加, 最后出现较模糊的 (1×2) 分数点。在同一实验系统和相同条件下观察 K 淀积在 Ag(110) 上的过程, 发现很容易出现清晰的 (1×2) LEED 图形, 并且在一段覆盖度范围内均存在明亮的分数点。近年来人们发现淀积少量碱金属引起某些面心立方晶格结构的金属 (例如 Ag, Cu, Pd 和 Ni 等) (110) 面 (1×2) 再构^[9,10], 并且试图找出这种由碱金属引起的 (1×2) 再构现象与 Au, Pt 和 Ir(110) 清洁表面的 (1×2) 再构间的异同^[11]。进一步研究表明碱金属引起的 (110) 表面再构符合失列模型^[11]。它是由于碱金属向衬底转移 s 电子从而改变了衬底原来的 s, p 和 d 电子的相对浓度分布的结果。碱金属原子则单层分散在衬底表面上。如果假定单层 Na 原子分布的微区域符合六角密堆结构排列, 可初步估计与单层 Na 原子对应的覆盖度。取 Na 原子的金属半径为 $1.88 \text{ \AA}$ ^[12], Ag(110) 的面密度为 $8.45 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^2$, 则单层 Na 原子相应于覆盖度 $\theta = 0.97$ 。

2. CO 与 Na 在 Ag(110) 上的共吸附, XPS 和 UPS 结果

室温下清洁的和预覆盖 Na 的 Ag(110) 表面都不吸附 CO。降低衬底温度到 142 K, XPS 结果表明在清洁的 Ag(110) 上饱和吸附的 CO 存在两种吸附态, 其 O1s 结合能分别为 531.9 eV 和 533.5 eV, C1s 结合能为 285.8 eV 和 286.9 eV。如果衬底温度升到

193K,这两种吸附态均脱附,XPS 不再探测到O和C信号。

CO 吸附在预覆盖 Na 的 Ag(110) 表面与吸附在清洁表面上的情况不同。图 2(a) 表示其 O1s 和 C1s 电子结合能随衬底温度升高而变化的情况。142K 下 CO 也存在两种吸附态,但随衬底温度的增加结合能较高的吸附态消失,而结合能较低的仍然存在。当温度超过 193K 时,相应的结合能开始单调减小。衬底温度为室温时 O1s 结合能相对于低温情况移动了约 1.5eV。另一方面,结合能较低的 CO 吸附态的 O1s 强度在不同 Na 覆盖度下随衬底温度升高而变化的程度不同(见图 2(b))。142K 下此 O1s 强度在三种 Na 的覆盖度下几乎一样。当衬底温度为 193K 时,O1s 强度反而增大,其强度次序与 Na 的覆盖度次序一致。当衬底温度继续升高时,O1s 强度逐渐减小,减小的程度与 Na 的淀积量有关,室温下 Na 覆盖度 $\theta = 1.40$ 的表面上的 O1s 强度几乎是 $\theta = 0.24$ 的表面上的 3 倍。图 3 显示了相同衬底温度下 Na 淀积量与结合能较低的吸附态的 O1s 峰的 FWHM 的关系。由图 3 可知,O1s 峰有较宽的 FWHM,且随 Na 淀积量的增加而增大。

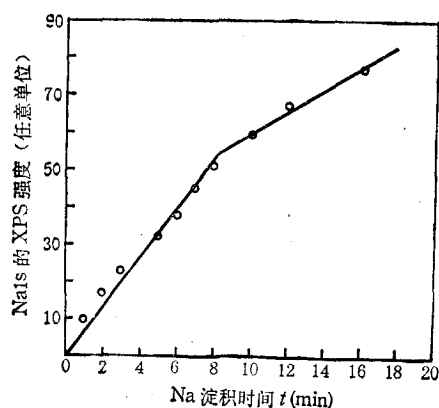


图1 Na1s 的 XPS 强度与 Na 蒸发时间的关系
曲线中折点对应于单层覆盖度 $\theta = 0.97$

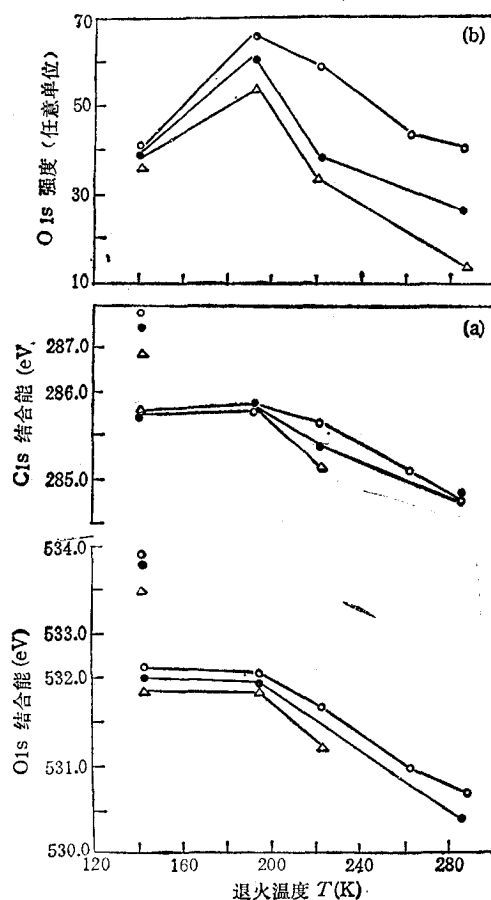


图 2
(a) 衬底温度与 O1s 和 C1s 电子结合能的关系。Ag(110) 表面预覆盖不同量的 Na 原子后再饱和吸附 CO, 吸附温度为 142 K, CO 暴露量为 1800L; $\circ$ 为 $\theta = 1.40$; $\bullet$ 为 $\theta = 0.70$; $\triangle$ 为 $\theta = 0.24$; (b) 衬底温度与结合能较低的吸附态的 O1s 峰强的关系。 $\circ$, $\bullet$ 和 $\triangle$ 分别表示不同的 Na 覆盖度,所有 XPS 的测谱温度均为 142K

He II UPS 谱表明低温吸附在清洁 Ag(110) 上的 CO 的价带分子轨道结合能为 E_F 下 10.2eV(1π , 5σ) 和 13.5eV(4σ)。当吸附在 Na/Ag(110) 上时, CO 的价带轨道能量位置稍向结合能提高的方向移动,为 10.6eV 和 13.9eV。考虑到 HeI 和 He II 光对不同轨道的激发几率不同,我们测量了相同实验条件下的 HeI 和 He II UPS 谱,见图

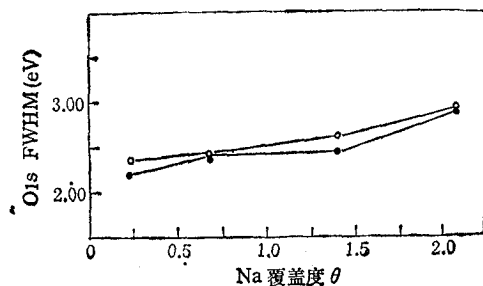


图3 Na 淀积量与 O 1s 峰半高宽的关系。

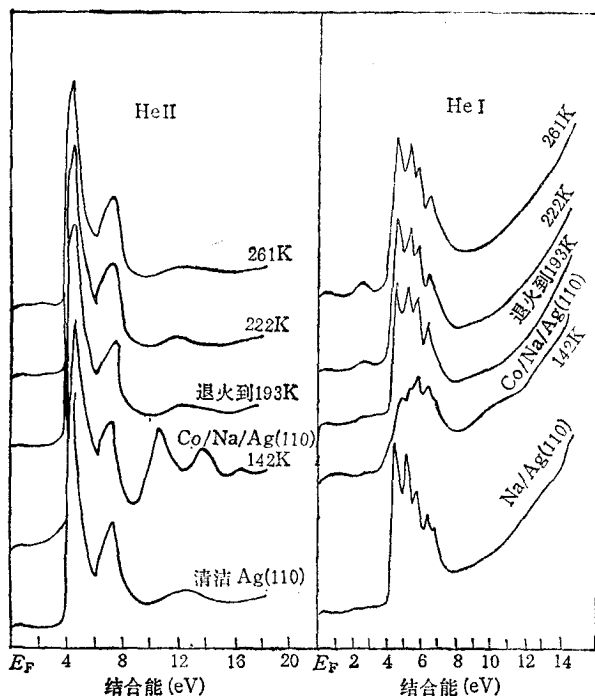
○为 $T = 193\text{K}$; ●为 $T = 222\text{K}$ 

图4 不同衬底温度下的 He I (21.2eV) 和 He II (40.8eV) UPS

测 He I 谱时样品对地加负6V 偏压; Na 的覆盖度 $\theta = 1.04$; CO 暴露量为1800L;
所有谱均重新冷却到142K 后再测量; CO/Na/Ag(110)

4. He II 价带谱表明, CO 特征光电子发射峰随衬底温度升高迅速消失. 当温度为 261K 时在 2.8eV 处出现很弱的峰. 这个峰在 He I 价带谱中十分明显, 其结合能位置在 E_F 下 2.6eV 处, 与 O 原子的特征峰相联系^[8]. 这是 O 原子与 Ag 成键的反键态的贡献.

四、讨 论

低温吸附在清洁的和预覆盖 Na 的 Ag(110) 表面上的 CO 存在两种状态, 应分别对应两种不同的吸附环境. 按照碱金属引起 Ag(110) 表面 (1×2) 再构的失列模型^[11],

表面沿[001]方向呈凸棱和凹槽间隔分布,显然 CO 吸附在凸棱和凹槽位置形成的吸附态,其轨道电子结合能应存在差异.因此,我们认为结合能较高的 CO 吸附态对应于吸附在 Na/Ag(110) 的凸棱位置上,结合能较低的吸附态则可能是处于相应的凹槽部位.文献中尚未见到有关 CO 在碱金属覆盖的 Ag(110) 面上的吸附位置和结构的报道.CO 分子吸附在 Pt(111) 面上存在相近情况^[13],电子结合能不同的两种吸附态分别与顶位和桥位吸附对应.在我们的实验中,衬底温度升到 193K,清洁 Ag(110) 表面上的两种吸附态都脱附了,这与文献中 CO 在 Cu 表面上 200K 脱附的数据相近^[14].在 Na/Ag(110) 表面上结合能较高的吸附态完全脱附,但留下了低结合能吸附态.仔细考察此吸附态的 O1s 结合能随衬底温度升高而减小的规律,发现它逐渐向 O 原子结合能靠近^[15],C1s 电子结合能也逐渐向 C 原子结合能接近.由此说明吸附的 CO 分子在温度升高的过程中发生了解离.这个事实也由 UPS 结果得到了证实,随衬底温度的升高,HeI 价带谱清楚地显示出存在 O 原子的光电子发射峰(见图 4).Höchst 等人用光电子能谱研究了 CO 与 Na 修饰的 Rh(100) 表面的相互作用^[4].他们发现在 E_F 下 5.5eV 处有一小的光电子发射峰,并且比较了 O₂ 和 NO 在 Na/Rh(100) 上的分解情况,证实在室温下有部分 CO 解离.室温下 CO 在 K/Cu(100) 表面上解离的证据也已有报道^[14].我们的实验结果说明,即使在 222K 的低温下,CO 在 Na/Ag(110) 表面上已发生解离.Na 原子降低了 CO 解离的活化势垒,使 CO 在升温过程中容易解离.这种结合能较低的 CO 吸附态是 CO 解离的前驱态.

O1s 强度随衬底温度的变化说明了 CO 解离的前驱态(C1s 和 O1s 电子结合能较低的吸附态)与 Na 的存在有关.图 2(b) 显示出 O1s 强度开始时随衬底温度的升高而增加,这说明结合能较高的 CO 吸附态除脱附外,有部分转化为结合能较低的吸附态.在衬底温度增加的过程中,前驱态一部分脱附,一部分解离,解离的数量与 Na 的覆盖度有关.更为有趣的现象是前驱态的 O1s 半高宽较宽,且在同一衬底温度下,随 Na 的覆盖度增加而增宽.这种现象可能与前驱态吸附的分子指向和排列无序有关.Na 原子的存在增加了这种吸附无序性.

Lackey 等人用 HREELS 和 TDS 研究了 CO 与 K/Cu(110) 的共吸附,提出了 CO 与 K 形成化合物的新模型^[7].我们的实验结果不能得出 CO 与 Na 在 Ag(110) 表面上形成化合物的结论,但 CO 在 K/Cu(110) 表面上有很低的伸缩振动频率表明其 CO 键很弱,容易解离.Sette 等人用 NEXAFS 研究发现在 Pt(111) 表面上 CO 的键长由于存在 Na 原子而伸长了 0.12 Å^[15],这也支持这时吸附的 CO 容易解离的观点.另外,我们实验中发现所得 CO 前驱态似乎没有分子的价带光电子发射峰(1π , 5σ 和 4σ).原因可能是由于处于前驱态的 CO 分子与 Na/Ag(110) 相互作用后其轨道能量或电离截面发生很大变化.但实际情况仍不很清楚.

在 Ag(110) 表面上 CO 的价带轨道结合能比 CO/Cu(100) 时的结合能向高能方向移动了约 1.5eV^[14].这可能是由于 Ag 的 4d 轨道参与成键引起的,因为 Ag 4d 比 Cu 3d 有更低的结合能.另外,CO 在 Na/Ag(110) 上的价带轨道结合能(5σ 和 4σ) 比在清洁的 Ag(110) 上时大 0.4eV 左右.这个现象可以认为是由于加强了 CO 与衬底成键的缘故^[14].

本工作完成过程中得到朱昂如和董树忠副教授的热情帮助和指导,在此表示谢意。

- [1] J. P. Muscat and D. M. Newns, *Progress in Surface Science*, Pergamon Press, Great Britain, (1981), p. 32.
- [2] J. E. Crowell, E. L. Garfunkel and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **121**(1981), 303.
- [3] J. J. Weimer, E. Unbach and D. Menzel, *Surf. Sci.*, **159**(1985), 83.
- [4] H. Höchst and E. Colavita, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(3)(1986), 1442.
- [5] J. E. Crowell and G. A. Somorjai, *Appl. Surf. Sci.*, **19**(1984), 73.
- [6] R. A. dePaola, J. Hrbek and F. M. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **82**(1985), 2484.
- [7] D. Lackey, M. Surman, S. Jacobs, D. Grider and D. A. King, *Surf. Sci.*, **152/153**(1985), 513.
- [8] 吴鸣成, *物理学报*, **11**(1988), 1785.
- [9] R. Döhl-Oelze, E. M. Stuve and J. K. Sass, *Solid State Commun.*, **57**(1986), 323.
- [10] M. Copel, W. R. Graham, T. Gustafsson and S. Yalisove, *Solid State Commun.*, **54**(1985), 695.
- [11] J. W. M. Frenken, R. L. Krans, J. F. Van der Veen, E. Holub-Krappe and K. Horn, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 2307.
- [12] C. J. Barnes, M. Q. Ding, M. Lindroos, R. D. Diehl and D. A. King, *Surf. Sci.*, **162**(1985), 59.
- [13] M. Kiskinova, G. Pirug and H. P. Bonzel, *Surf. Sci.*, **133**(1983), 321.
- [14] C. Somerton, C. F. McConville, D. P. Woodruff, D. E. Grider and N. V. Richardson, *Surf. Sci.*, **138**(1984), 31.
- [15] F. Sette, J. Stöhr, E. B. Kollin, D. J. Dwyer, J. L. Gland, J. L. Robbins and A. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 935.

EVIDENCES FOR CO DISSOCIATION PROMOTED BY ALAKLI ON AG(110)

WU MING-CHENG

(Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

Interactions of CO with the sodium-precovered Ag(110) have been studied with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS). It is shown that there are two weakly chemisorbed molecular states on the Na/Ag(110) at low temperature. As the annealing temperature increasing, only one state remains which is associated with the existence of Na. The further experimental evidences show that this state is a necessary precursor to the dissociated state.