

CO 与 K 在 Fe(110) 面上共吸附的 角分辨紫外光电子谱*

鲍世宁 朱 立 徐亚伯 李佐志

浙江大学物理系, 杭州, 310027

1989年9月11日收到

用角分辨偏振紫外光电子谱对 CO 与 K 在 Fe(110) 表面上共吸附进行了研究. CO 与 K 共吸附的 HeI 紫外光电子谱与清洁表面上 CO 的结果相比, 在结合能为 6.3 eV 处出现了一个新的谱峰. 偏振紫外光电子谱的分析表明: 相关的初态有一对称面, 此面平行于衬底 $\langle 001 \rangle$ 方向. HeII 紫外光电子谱中, CO 的 4σ 态 ($4a_1$) 强度随入射角改变的结果表明: CO 依然近似于直立在有 K 覆盖的 Fe 表面上.

PACC: 7960; 8265; 6820

一、引 言

碱金属对于 CO 等简单气体分子在过渡金属表面上催化反应 (如 Fischer-Tropsch 反应) 的助催作用引起人们普遍的重视. CO 与 K 的共吸附用不同的手段, 如紫外光电子谱 (UPS), X 射线光电子谱 (XPS), X 射线激发的俄歇电子谱 (XAES), 高分辨率电子能量损失谱 (HREELS) 和热脱附谱 (TDS) 等, 在不同的过渡金属表面, 如 Ru(0001)^[1], Pt(111)^[2], Ni(100)^[3], Ni(111)^[4], Cu(100)^[5] 和 Fe(110)^[6] 等, 进行了广泛的研究. 研究表明, 由于 K 的存在, 改变了 CO 与衬底过渡金属表面的相互作用, 减弱了 CO 的 C—O 键, 使得 CO 在过渡金属表面上脱附温度更高^[1-7] 和分解概率更大^[2-9]. 这些实验揭示了 K 在催化反应中起助催作用的某些机理. 而一个更为基本的问题是, K 是如何地改变了 CO 在过渡金属表面吸附的电子结构和几何结构, 从而改变了 CO 的吸附特性, 起到助催作用的? 作者曾对 CO 吸附模式相对简单 (只有一种顶位吸附) 的 Fe(110) 面, 用角分辨紫外光电子谱 (ARUPS) 对 CO 的吸附取向进行过半定量的研究^[10]. 本工作仍然选择 Fe(110) 面, 进行 CO 和 K 的共吸附研究.

二、实 验

Fe(110) 单晶在用劳厄法定向切割后, 经过机械抛光和化学抛光. 在超高真空中

* 国家自然科学基金资助的课题.

(真空度优于 2×10^{-10} Torr), 经过 Ar^+ 剥离和 700°C 退火的多循环处理. 为了避免体内 O, C 和 S 等杂质元素的偏析, 测试前只用低能量 (0.5 keV) 的 Ar^+ 作短时间轰击 (< 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 (LEED) 的检测.

实验是在英国 VG 公司的 ADES-400 型角分辨能谱仪上进行的. 实验使用了 HeI (21.2 eV) 和 HeII (40.8 eV) 两种不同能量的紫外光, 其中 HeI 光分别选择了 s, p 两种不同的偏振光, 入射面分别平行于 (001) 和 (111) 方位, 得到与 CO 分子轨道对称性有关的信息. HeII 紫外光电子谱中, 自 20° 至 70° 改变入射角, 测量法向出射的 4σ 态 ($4a_1$) 强度, 根据强度变化与理论计算比较得出 CO 的吸附取向.

由于在 200K 以上, CO 在 Fe 表面上会缓慢分解. 本实验是在样品温度为 150K 时进行的. 高纯度的 CO 气体 (99.9% 纯度) 自漏阀进入主真空室. 暴露量由超高真空计测定, CO 在 Fe(110) 表面上的覆盖度未经准确测定, 但从角分辨光电子谱中未见光谱峰明显的色散, 从而推定覆盖度较小, 相邻的 CO 分子间的横向作用可以忽略.

本实验采用通用型的扫描俄歇电子谱 (SAES) K 源, K 的覆盖度根据蒸 K 后, 功函数的改变量来确定.

三、实验结果

1. CO 分子轨道的对称性结果

图 1 所示的 1.5 L CO 在 150K 温度下吸附在有 K 覆盖 ($\theta_K = 0.1$) 的 Fe(110) 表

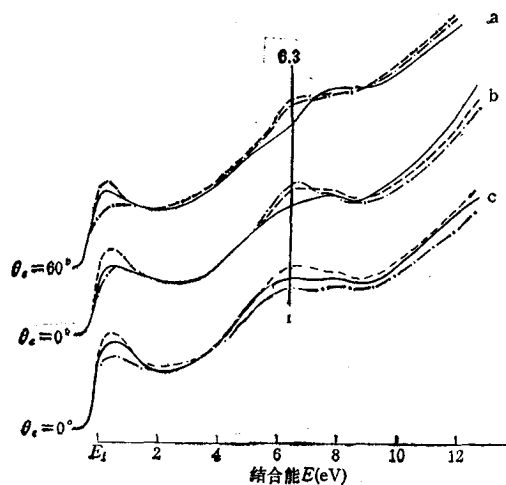


图 1 HeI 紫外光电子谱 1.5L CO 在有 K ($\theta_K = 0.1$) 的 Fe(110) 表面上吸附; 样品表面温度为 150K; 入射角 $\alpha_i = 30^\circ$; 谱 a 和 b 入射面 $\parallel \langle 001 \rangle$; 谱 c 入射面 $\parallel \langle 111 \rangle$; — 为 s 偏振; - - 为 p 偏振; - · - 为非偏振

面上的 HeI 紫外光电子谱. 4σ 谱峰几乎看不到, 而位于 7.2 eV 的 1π 谱峰可以清楚地被观察到, 无论在 s 或 p 偏振光下都不消失. 6.3 eV 处的谱峰, 是 CO 和 K 在 Fe(110) 表面上共吸附的结果, 它不曾出现在 CO 或 K 单独吸附的 Fe(110) 表面上, 它的能量位置也不同于原子氧的 2p 能级, 它类似于 CO 和 K 在 Ru 表面上共吸附的结果^[11-13], 它联系着一个与 K 共吸附后的 CO 的分子轨道. 当入射面平行于 $\langle 111 \rangle$ 方向时, 无论在 s 或 p 偏振光下都不消失 (见图 1 谱线 c); 而当入射面平行于 $\langle 001 \rangle$ 时, 它在 s 偏振光下消失 (见图 1 谱线 a 和 b). 这意味着, 位于 6.3 eV 处的谱峰的初态对于垂直于衬底而平行于 $\langle 001 \rangle$ 方向的平面对称.

2. CO 的 4σ 态信号强度对入射角的依赖

在 HeII 紫外光电子谱中,位于 11.0eV 处的 4σ 谱峰可以清楚地观察到. 图 2 所示的是法向出射的 HeII 紫外光电子谱. 谱线 a 和 b 分别为 CO 在清洁的和有 K 的 ($\theta_K = 0.1$) 的 Fe(110) 表面上吸附的结果. 紫外光电子谱中, 4σ 谱峰的位置和宽度没有受到 K 存在的影响. 图 3 中的“●”和“+”分别表示 CO 在清洁的和有 K 的 Fe(110) 表

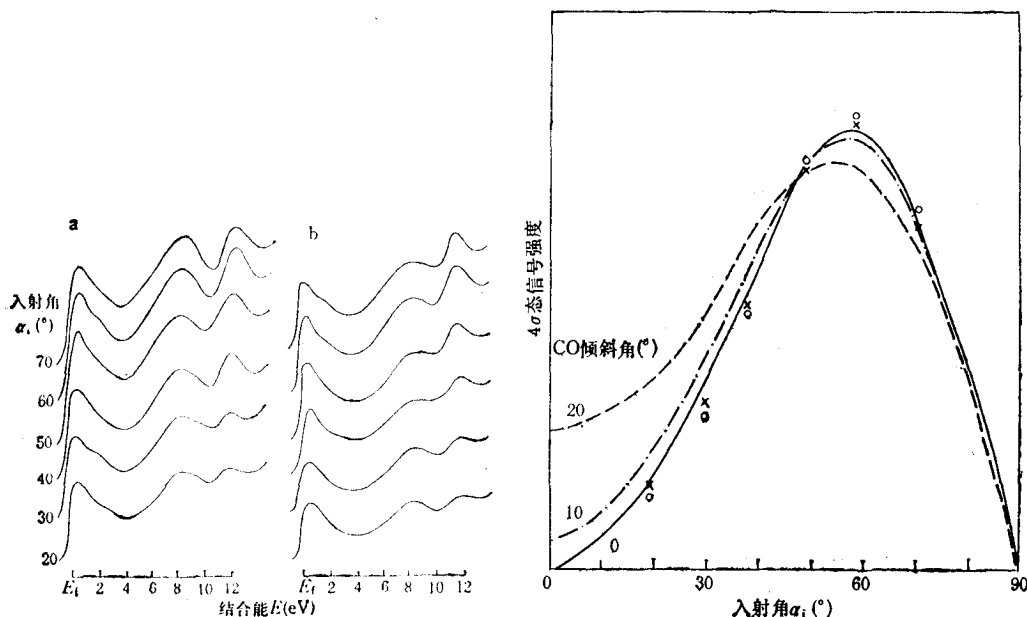


图2 HeII 紫外光电子谱 入射面// $\langle 001 \rangle$, 垂直出射; 谱线 a 和 b 分别为 1.5L CO 在清洁的和有 K 的 ($\theta_K = 0.1$) Fe(110) 表面上吸附的结果; 样品温度为 150K

图3 CO 的 4σ 态强度随入射角的变化 入射面// $\langle 001 \rangle$, 垂直出射; 样品温度为 150K; CO 暴露量为 1.5L; 曲线为 CO 在不同倾斜度下的理论曲线; “●”为 $\text{CO}_{1.5\text{L}}/\text{K}_{\theta=0.13}/\text{Fe}(110)$; “+”为 $\text{CO}_{1.5\text{L}}/\text{Fe}(110)$

面上,垂直发射的 4σ 谱峰的强度,它随着入射角改变而明显改变. 图 3 中的理论曲线是根据 Davenport 的光电离截面计算结果得到的. 由于 CO 的 4σ 轨道离开衬底较远,而受到衬底的影响也较小, Davenport 对于 CO 在 Ni(100) 表面上吸附的计算结果表明: 考虑与否衬底对结果没有产生明显的影响^[14]. 在这里没考虑 Fe(110) 衬底的影响,只是乘了一个根据衬底表面几何大小得出的一个“校正因数”.

$$F(\alpha) = \cos \alpha \iint \exp\{-x^2/x_0^2\} \exp\{-(x^2 \cos^2 \alpha + y^2)/a^2\} dx dy.$$

这里 x, y 是以样品中心为原点样品面内的直角坐标系的横坐标与纵坐标; α 是入射紫外光与样品法向的夹角; σ 是样品的表面积; 积分式中前面一个指数因数是考虑了样品面上不同位置上光电子信号的传输率,后面一个指数因数是考虑了不同位置上紫外光的强度. 式中参数 x_0 和 a 都是实验测定的数值. 从图 3 中可以看到实验点较好地符合 CO 垂直

吸附时的理论曲线。图中的“点划线”和“虚线”分别是 CO 在入射面内倾斜 10° 与 20° 时的理论曲线。

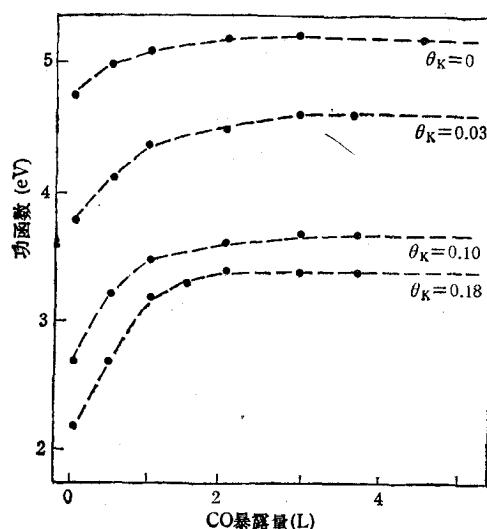


图4 CO 在不同K覆盖度的 Fe(110) 表面上吸附时功函数的变化

3. 功函数测量

图4所示为不同K覆盖度下的Fe(110)表面上,吸附CO后功函数值的变化。从图4可以看到,随着K的覆盖度增加到

$$\theta_K = 0.18,$$

在CO暴露量增加时,功函数的增大较之清洁表面上的变化快得多。到达饱和时,功函数的改变量也由0.4 eV增大到1.6 eV。如果考虑到CO在有K表面上粘着概率变小的事实^[15],实际上同样数量的CO吸附后,有K表面上功函数的改变应该与清洁表面上的结果有更加明显的差别。

四、讨 论

CO和K在Fe(110)表面上共吸附的HREELS结果表明^[16],由于K的存在,改变了CO与衬底过渡金属的相互作用,减弱了C—O键,出现 1504 cm^{-1} 的氧碳振动频率(在CO低暴露量时还有一个更低的能量损耗峰出现在 1408 cm^{-1})。接近清洁表面上的氧碳振动频率 1931 cm^{-1} (清洁表面上为 1955 cm^{-1}),它在较大的CO暴露量时出现,代表CO与K有远程相互作用时的氧碳振动模式。当Fe(110)表面上的K覆盖度较大时($\theta_K \geq 0.1$), 1931 cm^{-1} 的振动模式即便在CO暴露量较大时也不再被观察到。在K覆盖度较高的条件下,CO在Fe(110)表面上的吸附接近饱和时,主要只有一种与K有“近程相互作用”的CO振动模式。本文的紫外光电子谱是在K覆盖度较大的条件下获得的,因此光电子谱主要反映了与K有“近程相互作用”的CO的电子结构。在CO与K共吸附后出现的新谱峰(6.3 eV左右)显然是和CO与K的“近程相互作用”有关的。

CO与K的“近程相互作用”有许多模式,最主要的是Eberhardt等人^[12]提出的“直接相互作用”模型,即 $\text{CO}1\pi$ 轨道与K 3p轨道的相互作用;Weimer等人^[11]提出的“间接相互作用”模型,即由于K的s电子增大了它周围衬底表面的电子密度,使得吸附在它周围的CO的 sp^2 再杂化。本文的紫外光电子谱结果,能为这两种模型的肯定与否提供什么信息呢?

(1) 从紫外光电子谱中关于6.3 eV谱峰的对称性结果表明:在CO与K共吸附后,衬底晶格依然起着重要作用。在“直接相互作用”模型中,6.3 eV处的谱峰是 $\text{CO}1\pi$ 轨道之

一受到 K3p 轨道影响的结果. 它的对称性也就代表了 CO 与 K 相互作用方向的对称性. 由于平行于 (001) 方向的镜象对称面的存在, 就减少了 CO 与 K 在 Fe 表面上形成原子团吸附取向的随意性. 由于“直接相互作用”的距离会与 CO 和 K 的大小有关. 以它们的共价半径来估计, 很难肯定 CO 和 K 构成的原子团与衬底 Fe 原子沿 (001) 方向的排列相适应. 如果用原子半径不同的 Na 或 Cs 来取代 K, 同样的对称性实验讨论将有助于确定“直接相互作用”模式的正确与否.

CO 的 “ sp^2 再杂化”模型类似有机原子团, 羰基 (>C=O) 的结构^[17]. 由于 K 在 Fe 表面上的出现, 增大了它周围衬底的电荷密度, 使得邻近的 CO 分子再杂化. 由于相互作用是通过衬底的, 因此这是一种“间接”的, 然而“近程”的相互作用. CO 分子中的 C 原子 sp^2 再杂化后, sp^2 电子云从 120° 的相等夹角分布在一个平面内, 因而杂化后的 CO 分子不再是一个有轴分子, 它的对称性下降为 C_{2v} . 新的 σ , π 键 (在 C_{2v} 点阵中分别是 a_1 , b_1 和 b_2 轨道) 与原来相比, 11.0eV 处仍为 $4\sigma(4a_1)$ 轨道, 7.2eV 处是 $1\pi(1b_1)$ 轨道. $5\sigma(5a_1)$ 轨道是否移到了 6.3eV 处呢? 根据 σ 轨道电子在 HeI 紫外光下光电离截面较小的原因, 在图 1 上看到的 6.3eV 处的谱峰不应该是 $5\sigma(5a_1)$ ^[1], 应该是 $1b_2$ 轨道. 按照“ sp^2 杂化”模型, $1b_2$ 轨道取代了原来的 5σ , 起到 C 原子一端与衬底 Fe 原子之间的相互作用, “桥位”将是一个合理的吸附位. 根据 $1b_2$ 态波函数的对称性, 可知 CO 与最近邻的两个 Fe 原子构成的平面平行于衬底 $\langle 001 \rangle$ 方位. 因此 CO 应该吸附在“长桥位”上.

(2) 在 $4\sigma(4a_1)$ 强度随紫外光入射角改变的依赖关系中, 根据 Davenport 的光电离截面计算表明衬底对 4σ 态强度的影响并不悬殊. Fe 表面上的 K 对 4σ 轨道电子的影响应该大于衬底, 特别是 CO 与 K 相距不大时. 本文理论计算是没有考虑 K 的, CO 在有 K 的 Fe 表面上依然直立的结论是不严格, 精确的理论曲线必须考虑 K 后经过严格的计算得出. 在“ sp^2 再杂化”模型里, CO 与 K 没有“直接相互”作用, 因此相距可以是不太“近”的, CO 依然直立的结论相信是近似成立的. 由此推断, CO 在有 K 的 Fe(110) 表面上, 分子平面垂直于衬底而平行于 (001) 方向. 一个 C_{2v} 对称的分子在二度对称面上的吸附, 应该有可能按衬底的一定方位取向的, 当然这么一个吸附几何结构有待于进一步的实验证明.

(3) 随着 CO 暴露量的增大, 有 K 覆盖面上功函数的增加, 远较清洁表面快. 表明在有 K 覆盖表面上, CO 的吸附引起了较大的纵向电荷转移, 即衬底电子向 CO 的反施. 这个结果对“ sp^2 再杂化”模型是容易理解的, 而对“直接相互作用”模型来说, CO 1π 与 K3p 的相互作用主要是“横向”的, 这就不大好解释: CO 在有 K 覆盖的 Fe 表面上吸附时功函数的改变量的增加.

五、结 论

综上所述, 对 CO 与 K 在 Fe(110) 表面上的吸附, 我们倾向于接受 CO 与 K 的“近程”相互作用是“间接”的观点. 由此提出如下的吸附模型: “ sp^2 再杂化”的 CO 分子吸附在 Fe(110) 晶面上的“长桥位”, 分子依然近似于直立. 即 CO 分子与最近邻的两个

Fe原子构成的平面平行于(001)方向,并垂直于表面。

感谢本校分析测试中心刘古教授、鲍德松同志对本工作的支持。

- [1] J. J. Weimer and E. Umbach, *Phys. Rev.*, **B30** (1984), 4863.
- [2] N. K. Ray and A. B. Anderson, *Surf. Sci.*, **125** (1983), 803.
- [3] M. P. Kiskinova, *Surf. Sci.*, **111**(1981), 581.
- [4] J. Lee, J. Arias, C. P. Hanrahan, R. M. Martin and H. Metiu, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 1803.
- [5] C. Somerton, C. F. McConville, D. P. Woodruff, D. E. Grider and N. V. Richardson, *Surf. Sci.*, **138**(1984), 31.
- [6] G. Broden, G. Gafner, H. P. Bonzel, *Surf. Sci.*, **84**(1979), 295.
- [7] F. M. Hoffmann, J. Hrbek and R. A. dePaola, *Chem. Phys. Lett.*, **106**(1984), 83.
- [8] F. M. Hoffmann and R. A. dePaola, *Phys. Rev. Lett.*, **52**(1984), 1697.
- [9] J. K. Nørskov, S. Holloway and N. D. Lang, *Surf. Sci.*, **137**(1984), 65.
- [10] 鲍世宁、黄清龙、徐亚伯, *物理学报*, **38**(1989), 1154.
- [11] J. Weimer, E. Umbach and D. Menzel, *Surf. Sci.*, **155**(1985), 132; *ibid.*, **159**(1985), 83.
- [12] W. Eberhardt, *et al.*, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 1856.
- [13] D. Heskett *et al.*, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 6222.
- [14] J. W. Davenport, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**(1978), 433.
- [15] U. Seip *et al.*, *Surf. Sci.*, **160**(1985), 400.
- [16] 朱立、鲍世宁、徐亚伯, *物理学报*, 待发表.
- [17] D. Heskett *et al.*, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 5171.

ANGLE-RESOLVED UPS INVESTIGATION OF COADSORPTION OF CO AND K ON Fe(110) SURFACE

BAO SHI-NING ZHU LI XU YA-BO LI ZHUO-ZHI

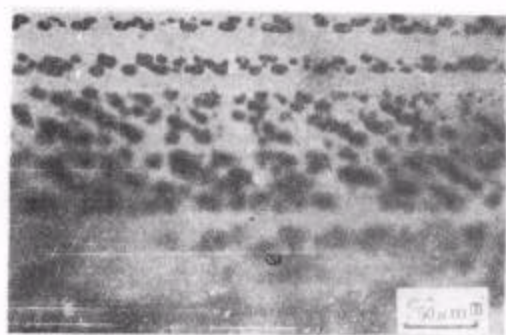
Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027

(Received 11 September 1989)

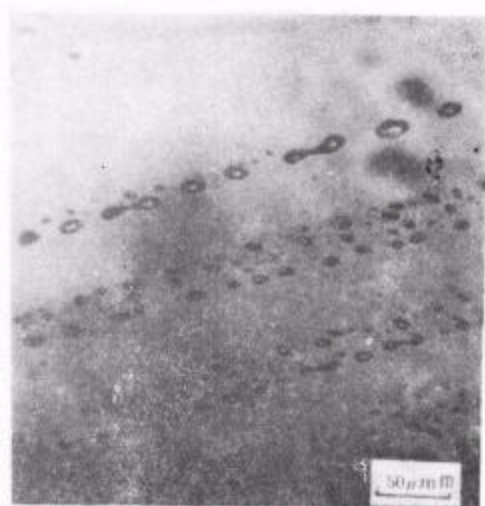
ABSTRACT

A symmetry plane for K-CO coadsorbate at low coverage on Fe(110) surface was found using angle-resolved UPS with polarized light. This plane is parallel to the $\langle 100 \rangle$ azimuth of the crystal surface. The dependence of the CO 4σ peak intensity on incidence angle was found to be nearly the same as in the case without K, where the molecular axis of CO is perpendicular to the surface.

PACC: 7960; 8265; 6820



(a)



(b)



(c)

图2 RAP 晶体在 (111) 或 $(1\bar{1}\bar{1})$ 锥面上典型的“珠状”包裹列,列方向与 $\langle 110 \rangle$ 方向夹角约为 22.5°
((a) 中那些模糊的包裹列属邻近的包裹层)

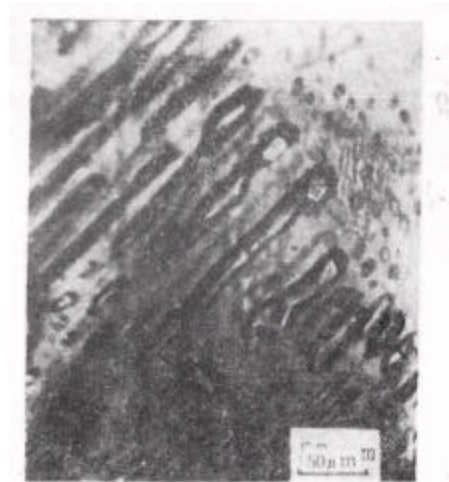


图3 (111) 或 $(1\bar{1}\bar{1})$ 锥面上“棒状”包裹列

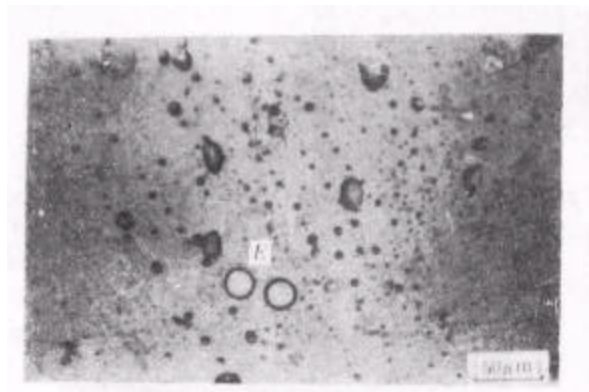


图7 母液包裹的人工模拟光学图象（E 处的两个圆圈为气体包裹）

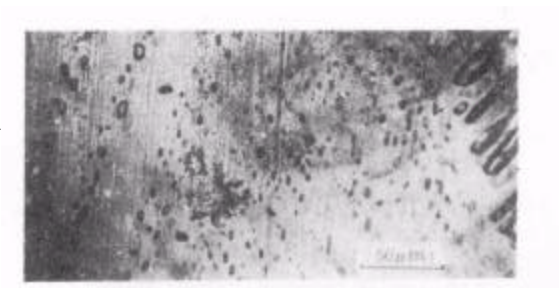


图8 RAP 单晶锥面上分布形态比较典型和复杂的包裹列