

利用原子集团多重散射理论决定 HCOO-Cu(110) 的结构*

唐景昌 付送保 季 红

浙江大学物理系, 杭州 310027

陈 一 兵

杭州汽车发动机厂职工大学, 杭州 310007

1991年6月14日收到

利用原子集团多重散射理论计算甲酸在 Cu(110) 表面催化分解中间产物 HCOO (formate) 的 O 原子 K 边 X 射线吸收精细结构谱, 证实 formate 吸附在 Cu(110) 表面长方元胞的短桥位, 求得 C—O 键长等于 $1.26 \pm 0.01 \text{ \AA}$, Cu—O 键长为 $1.975 \pm 0.02 \text{ \AA}$, O—C—O 键角处于 130° — 134° 范围内. 上述结果与光电子衍射谱的分析结论一致.

PACC: 6820; 7870D; 6114D

一、引 言

最近十年来, 甲酸 (HCOOH) 在 Cu 表面吸附以及催化分解中间产物 HCOO (formate) 的结构引起广泛的研究兴趣, 特别对于近边 X 射线吸收精细结构 (NEXAFS) 的研究者, HCOO 在 Cu(110) 表面上的吸附是一个典型的研究课题^[1-3]. 由电子能量损失谱^[4]、紫外光电子谱^[5-7]和 NEXAFS 研究^[1,2]可知, HCOO 分子平面垂直金属表面, 两个 O 原子对称分布在表面上.

Woodruff 和 Puschmann 等研究组合作, 首次测量了吸附 formate 分子的 O K 边 NEXAFS 谱, 他们又对 SEXAFS 谱作 Fourier 变换分析, 指出 O—O 轴沿着表面矩形元胞的短桥取向, C 位于 Cu 原子的顶位 (见图 1(b)), O—C—O 键角 (τ) 处于 124° — 130° 范围内, Cu—O 键长 $L_{\text{Cu-O}} = 1.98 \pm 0.07 \text{ \AA}$; 稍后, 他们用不同方法作 Fourier 变换, 求得 $L_{\text{Cu-O}} = 1.94 \pm 0.10 \text{ \AA}$. 为了求得正确的吸附结构 (吸附位置、键长以及键角等), 上述研究组对同一样品进行法向光电子衍射研究, 并用双重散射方法计算光电子衍射谱, 理论与实验比较求得如下结论: O—O 轴沿短桥取向, C 原子处于短桥位 (图 1(a)), $L_{\text{Cu-O}} = 1.98 \pm 0.04 \text{ \AA}$, α 角等于 134° ^[8]. 最近, Somers 等人重复研究了 formate 的 O 原子 K 边吸收精细结构, 并测量了 C 的 K 边 NEXAFS 谱, 讨论了 NEXAFS 的初态和末态对称性

* 国家自然科学基金和浙江大学基础研究基金资助的课题.

及其对吸收谱的影响^[9].

虽然 $\text{HCOO}-\text{Cu}(110)$ 系统的 NEXAFS 实验反复进行过, 但迄今未见这个系统的 NEXAFS 理论计算报道. 本文利用原子集团多重散射方法 (MSC) 计算这个系统的 O 原子 K 边 NEXAFS 谱, 与实验比较求得 HCOO 的吸附位、键长和键角, 为正确决定 $\text{HCOO}-\text{Cu}(110)$ 的结构提供新的理论依据.

二、MSC 理论方法

MSC 方法的原理和应用见文献 [10, 11]. 利用 MSC 方法决定表面结构, 首先选取一个适当的原子集团模拟所研究的吸附表面, 然后考虑原子集团中的全部散射效应, 计算 NEXAFS 谱与实验比较, 与实验谱符合最佳的理论曲线对应正确的表面结构.

对于 $\text{HCOO}-\text{Cu}(110)$ 表面, 根据文献 [9] 的讨论, 我们构造 4 种不同的原子集团, 它们代表 4 种不同的吸附位 (见图 1), 其中最大的原子集团包括一个 formate 分子和 14 个衬底原子.

在计算 NEXAFS 谱时, 输入三类数据, 一是入射 X 射线的 E 矢量方向, 二是原子集团中全部原子的坐标, 三是 Cu, O, C 和 H 四种原子的散射相移. 利用 SCF- $X\alpha$ -MS 方法计算这些原子的相移, 这样求得的相移值在光电电子衍射研究中已给出很高的精确度^[12], 期望这样求得的相移也适用于 NEXAFS 研究.

三、计算结果与讨论

1. σ^* 共振峰随分子键长的变化

实验和 MSC 理论证实分子键长与 σ^* 共振峰位密切相关^[13-15], 利用这一规律可以精确决定吸附分子的键长.

对于吸附系统 $\text{HCOO}-\text{Cu}(110)$, 首先研究 C—O 键长 ($L_{\text{C-O}}$) 的变化对 O 原子 K 边 NEXAFS 谱的影响, 在计算中 $L_{\text{C-O}}$ 从 1.22 Å 变化到 1.30 Å. 图 2 是计算曲线, 本文采用的短桥位模型示于图 2(b) 的上方. 图 2 中实验曲线 a, b, c 和 d (以 EXPT 为标志) 取自文献 [1, 2, 9], 其中 a 和 b 是 X 射线的 E 矢量所在平面沿 $\langle 110 \rangle$ 取向的实验谱线, E 矢量与 $\text{Cu}(110)$ 表面法线的夹角分别为 90° 和 20° , 曲线 c 和 d 则是 E 矢量所在平面沿 $\langle 100 \rangle$ 取向的相应实验谱.

图 2 明显表示所有计算曲线与相应实验谱都有相似性, 但除了图 2(c) 以外, σ^* 共振峰位随 $L_{\text{C-O}}$ 增大而一致地向低能量方向移动, 当 $L_{\text{C-O}}$ 从 1.22 Å 增加到 1.30 Å 时, σ^* 峰位移动 3 eV 左右, 与文献 [13] 的结论一致. σ^* 峰移动的物理原因文献 [13] 已经阐

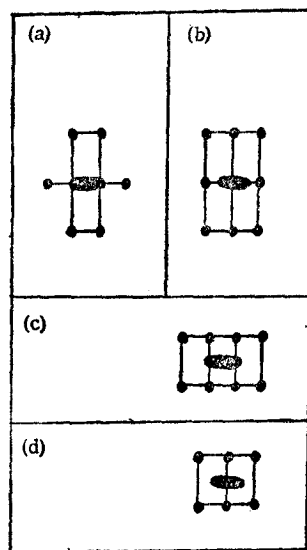


图 1 $\text{HCOO}-\text{Cu}(110)$ 吸附表面结构的 4 种计算模型示意图

(a) 短桥位; (b) 顶位; (c) 中心位; (d) 长桥位; ● 表示 HCOO 分子, 小黑点表示 Cu 原子

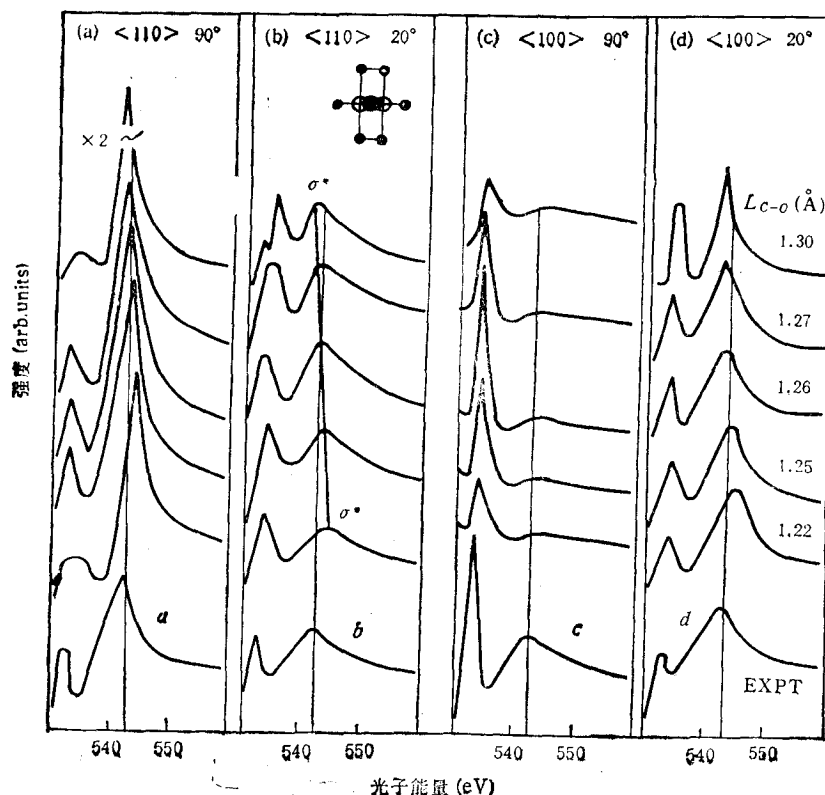


图2 系统 HCOO-Cu(110) 的O原子K边 NEXAFS 谱随 C—O 键长的变化
计算中假定 HCOO 吸附在短桥位

明。理论与实验比较表明 L_{C-O} 的取值范围为 1.25—1.27 Å, 而 $L_{C-O}=1.26$ Å 对应的理论曲线与实验谱符合得最好。当 $L_{C-O}=1.30$ Å 时, 计算曲线中或出现 π^* 峰分裂, 或者 σ^* 峰太高, 显然与实验不符。 $L_{C-O}=1.22$ Å 对应的计算曲线出现最大的 σ^* 峰位移动, 与实验也不相符。由此判断 C—O 键长取值 1.26 ± 0.01 Å。

图 2(c) 中 σ^* 峰与 L_{C-O} 变化无关, 这是由于此时 X 射线的 E 矢量与 C—O 键方向(即 σ 轴)几乎垂直, 根据电偶极相互作用近似, σ^* 共振基本上不能激发。这里看到的微弱共振峰主要是衬底 Cu 表面原子背散射的结果, 而 Cu—O 键长没有变化, 所以这个背散射峰位不随 L_{C-O} 而变化。

2. 决定 O—C—O 键角

HCOO 分子的两个主要结构常数是 C—O 键长和 O—C—O 键角 (α), 现在固定 L_{C-O} 数值 (1.26 Å), 将 α 角从 126° 改变到 138°, 计算相应的 NEXAFS 谱, 计算曲线示于图 3 中。当 E 矢量所在平面沿 $\langle 100 \rangle$ 取向时, 对于上述 5 个不同 α 值, 计算的 NEXAFS 谱都很相似, 不能从中选出最佳 α 值。但是 E 平面沿 $\langle 110 \rangle$ 取向时, 计算曲线对 α 角依赖很明显, 在 α 等于 126° 和 138° 时, σ^* 共振峰分裂, π^* 共振峰或者分裂为二, 或者强度很弱。据此可以排除这两个数值。另外三组计算曲线彼此相似, 且与实验谱

符合甚佳, 可以求得 HCOO 分子的 O-C-O 键角为 $132^\circ \pm 2^\circ$ 。

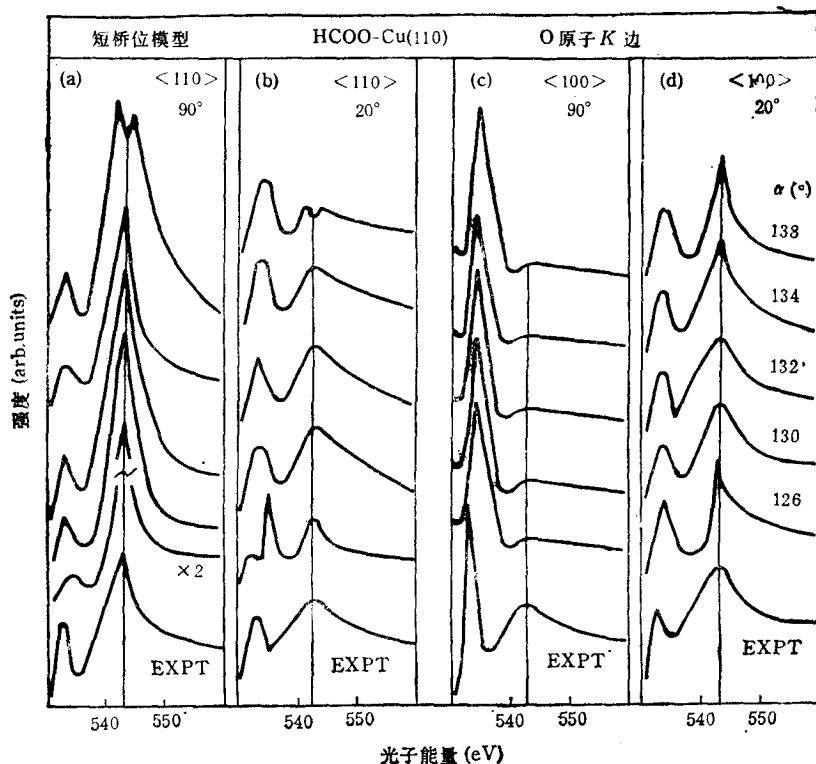


图3 HCOO-Cu(110) 系统理论计算的O原子K边 NEXAFS 谱随 O-C-O 键角 α 的变化
计算在短桥位模型中完成, C-O 键长固定为 $1.26 \text{ \AA}$

我们知道在自由甲酸分子中 (HCOOH), $L_{\text{C-O}} = 1.25 \text{ \AA}$, O-C-O 键角等于 120° 。吸附在 Cu(110) 表面后, 键长稍变大, 键角则有较大变化, 这是衬底 Cu 原子对两个 O 原子吸引成键的缘故。吸附的结果 HCOO 分子有一些塌缩, 实验指出 HCOO 在 Cu 表面是化学吸附, 这与上述结构分析的结论是相符的。

3. 吸附键长的决定

现在研究描述分子在金属衬底上吸附的重要结构常数——吸附键长, 在本文中 *formate* 的两个 O 原子直接吸附在 Cu 表面, 所谓吸附键长是指 Cu-O 之间距离 $L_{\text{Cu-O}}$ 。

为了计算简单起见, 改变 O 原子的吸附高度 h , (h 指 O 与衬底最外层之间的垂直距离) 令 h 从 $1.92 \text{ \AA}$ 增加到 $2.10 \text{ \AA}$, 对应的理论 NEXAFS 谱示于图 4 中, 计算中取 $L_{\text{C-O}} = 1.26 \text{ \AA}$, $\alpha = 132^\circ$ 。由图 4(c) 可知, 当 X 射线的 $\mathbf{E}$ 所在平面沿 $\langle 100 \rangle$ 取向并平行表面时, 计算 NEXAFS 谱与吸附高度无关; 当 $\mathbf{E}$ 矢量接近表面法线时, σ^* 共振峰高度稍有变化, 但仍不能确定最佳 $L_{\text{Cu-O}}$ 值。现在讨论 $\mathbf{E}$ 平面沿 $\langle 110 \rangle$ 取向的情形。由图 4(b) 可知, 当 h 等于 1.92 和 $2.10 \text{ \AA}$ 时, 计算谱中 π^* 峰出现分裂, 其中较强的峰与实验谱中的 π^* 峰有较大偏离。在图 4(a) 中, 当 h 等于 1.92 和 $2.10 \text{ \AA}$ 时, σ^* 共振峰高度几乎为其它

谱线中 σ^* 峰高度的两倍。将 4 组计算曲线与实验谱作综合比较, 可以发现高度 h 落在 $1.95\text{--}1.99\text{ \AA}$ 范围内, 取 h 的最佳值为 $h = 1.97 \pm 0.02\text{ \AA}$, 由此求得最佳 Cu-O 键长为 $L_{\text{Cu-O}} = 1.975 \pm 0.02\text{ \AA}$ 。Woodruff 等人对光电衍射分析求得 $L_{\text{Cu-O}} = 1.98 \pm 0.04\text{ \AA}$, $\alpha = 134^\circ$ ^[8], 本文求得的结构常数与他们的颇为一致。

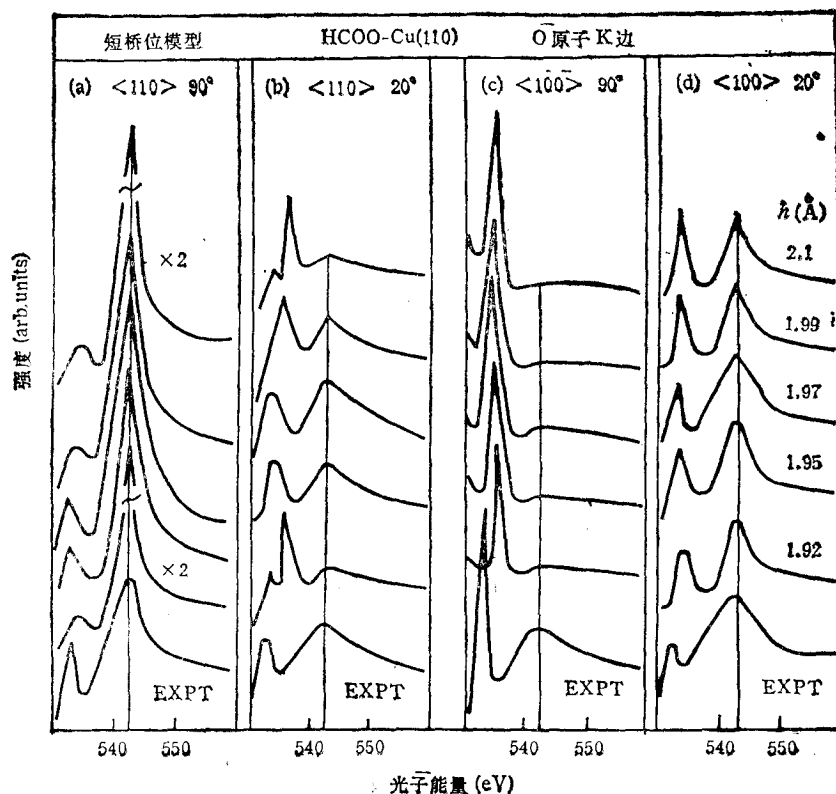


图 4 系统 HCOO-Cu(110) 的理论计算 O 原子 K 边 NEXAFS 谱随氧吸附高度而变化
计算中假定 $L_{\text{C-O}} = 1.26\text{ \AA}$; $\alpha = 132^\circ$

4. 对不同吸附模型的考察

Somers 等人^[9]从对称性讨论出发, 指出 HCOO 在 Cu(110) 表面吸附时有 4 种吸附位是可能的, 这就是本文图 1 中描绘的那些模型。前面所作计算都是在短桥位模型中进行的, 已求得吸附分子的内部键长和键角。下面对另外三个模型进行考察。

首先是顶位模型(图 1(b)), 此时 C 原子位于 Cu 原子的正上方, O—O 轴沿着表面元胞的短桥方向。计算中 $L_{\text{Cu-O}}$ 从 $1.82\text{ \AA}$ 变到 $2.08\text{ \AA}$, 图 5 中示出 3 组计算曲线。当 E 平面沿着 $\langle 100 \rangle$ 取向时, 90° 入射的计算谱中不出现 σ^* 共振峰, 且 π^* 共振峰太高, 与实验谱不符合。当 E 平面沿 $\langle 110 \rangle$ 取向时, 90° 入射的计算谱中 π^* 共振峰或分裂为二, 或峰位偏移; 20° 入射时, π^* 对 σ^* 共振峰的相对高度与实验不符合。根据 4 组理论曲线与实验谱综合比较的结果, 可以认为顶位模型不反映正确吸附位置。

其次, 考察长桥位模型, 即 C 原子位于表面元胞的长桥位, O—O 轴垂直长桥。图 6

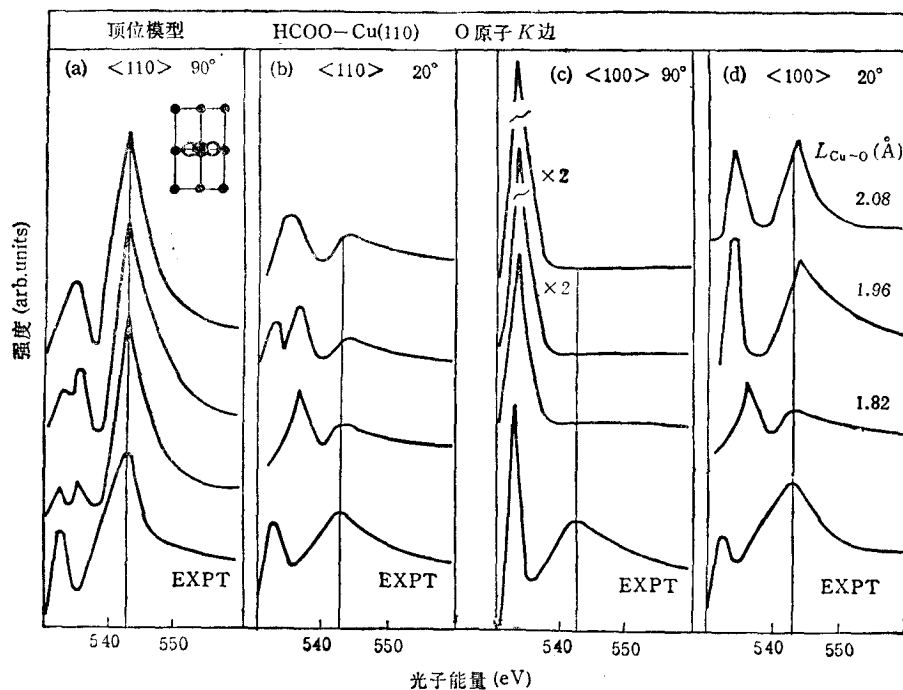


图5 在顶位模型中计算的 $\text{HCOO}-\text{Cu}(110)$ 系统O原子K边 NEXAFS 谱与实验谱的比较
 $L_{\text{Cu}-\text{O}}$ 之值表示在相应的线旁

是计算的 NEXAFS 谱, 其中吸附高度以 $0.0 \text{ \AA}$ 变到 $0.9 \text{ \AA}$, 对应 $L_{\text{Cu}-\text{O}}$ 从 $2.11 \text{ \AA}$ 变到 $2.29 \text{ \AA}$. 可以发现理论曲线在两方面与实验谱不符合, 一是当 E 平面沿着 $\langle 100 \rangle$ 取向, 90° 入射时, 理论曲线中不出现 σ^* 峰; 二是 E 平面沿 $\langle 110 \rangle$ 取向, 20° 入射时, σ^* 共振峰太低. 可以认为长桥位模型也不能反映真实的吸附位置.

图7是中心位模型的计算谱与实验谱比较. 此时C原子处于表面元胞的中心, O—O轴与短桥方向平行. 计算中 $L_{\text{Cu}-\text{O}}$ 从 $1.9 \text{ \AA}$ 变到 $2.07 \text{ \AA}$. 这个模型的计算谱与前面模型的计算有相似处, 当 E 平面沿 $\langle 100 \rangle$ 取向, 90° 入射时, 对任何 $L_{\text{Cu}-\text{O}}$ 值, 计算谱中不出现 σ^* 共振峰; 又当 E 平面沿 $\langle 110 \rangle$ 取向, 20° 入射时, σ^* 共振峰太低; 90° 入射时, σ^* 峰的宽度太大. 根据上述三点, 可以排除中心位模型. 至此, 唯有短桥位模型能够正确反映 HCOO 在 $\text{Cu}(110)$ 表面的正确吸附结构.

5. 吸附分子与自由分子 NEXAFS 谱的比较

为了了解衬底对表面吸附分子的 NEXAFS 谱的影响, 现在研究 HCOO 吸附在 $\text{Cu}(110)$ 表面的O原子K边 NEXAFS 谱与相应分子谱的差异. 在计算中自由分子与吸附分子的结构常数取相同, 图8是这些计算曲线与实验谱比较. 首先分析 E 矢量所在平面沿 $\langle 110 \rangle$ 取向的情形, 当 E 平行表面时 (X 射线垂直表面入射), 两者差异不大, 此时 E 几乎平行 C—O 轴, σ^* 共振峰很强, 衬底对 σ 共振的影响被掩盖. 再看 E 所在平面沿 $\langle 100 \rangle$ 取向, 而X射线垂直入射时, E 垂直 C—O 轴, 分子的 σ^* 共振不激发,

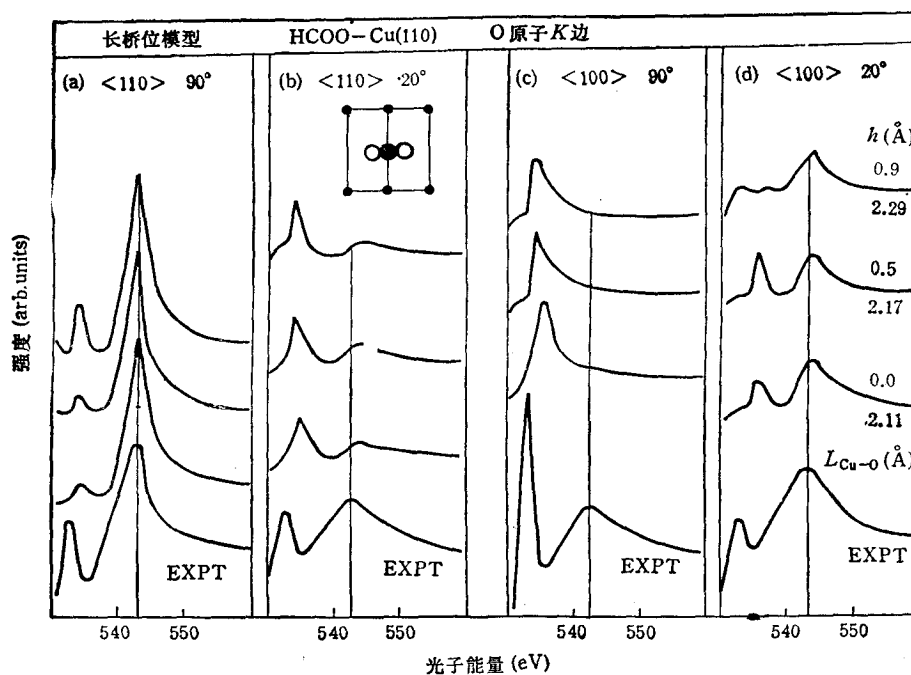


图 6 在长桥位模型中计算的 HCOO-Cu(110) 系统 O 原子 K 边 NEXAFS 谱随吸附高度 (h) 的变化
 h 的数值表示在相应的曲线旁

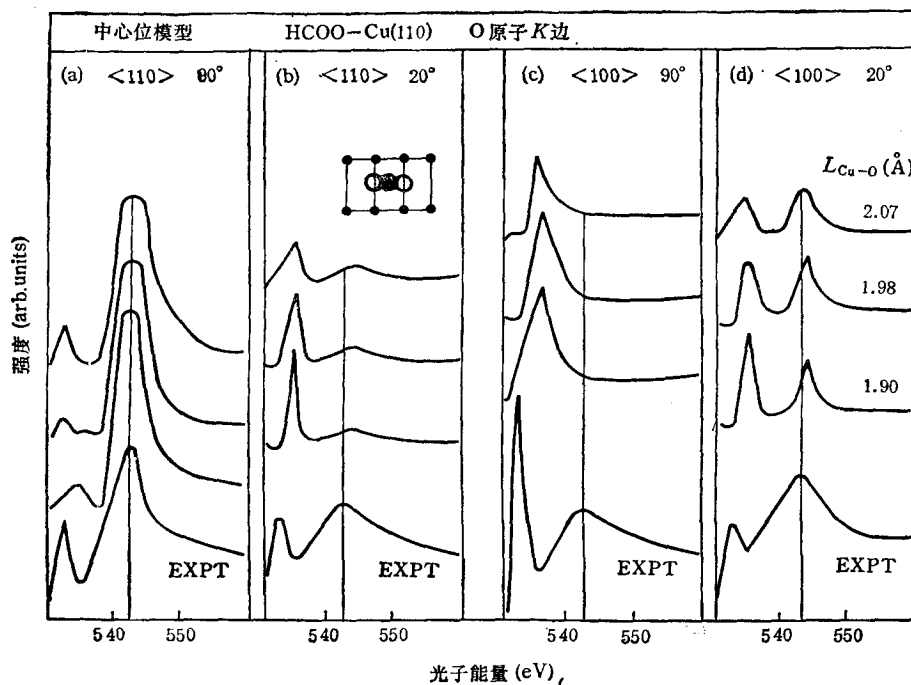


图 7 用中心位模型计算的 HCOO-Cu(110) 系统的 O 原子 K 边 NEXAFS 谱与实验谱比较
计算中 Cu—O 键长的取值表示在相应的曲线旁

Cu 衬底的背散射产生一个弱共振结构,图 8(c)清楚的显示出这一点。由此可见,衬底背

散射的作用是引导出一个 σ 形状共振或加强了吸附分子的 σ^* 共振。

从总体上比较吸附分子与自由分子的 NEXAFS 谱, 容易看出两者很相似, 除了图 8(c) 以外, 分子 NEXAFS 谱中已存在 C—O 的 π^* 共振和 σ^* 共振, 这归因于受激光电子向分子的 π^* 和 σ^* 反键态的跃迁以及相应的 Auger 退激发过程, 当然这些过程与光电子在表面区域的多重散射密切相关, 特别是 σ 形状共振。由于两者的相似性, 可以推断 HCOO 在 Cu(110) 表面的吸附是弱的化学吸附, 吸附过程没有引起分子组态的大变动。

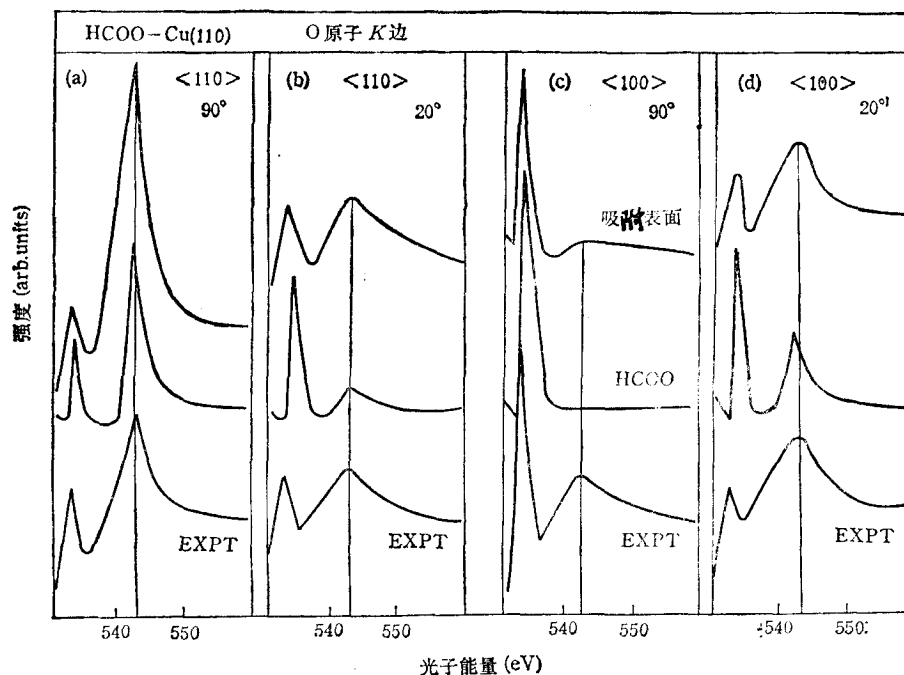


图 8 HCOO 分子与 HCOO-Cu(110) 吸附表面的理论计算 O 原子 K 边 NEXAFS 谱与 HCOO-Cu(110) 实验谱比较 计算中假定 $L_{\text{C-O}} = 1.26 \text{ \AA}$; $\alpha = 132^\circ$

四、结 论

本文利用多重散射集团方法计算了甲酸在 Cu(110) 表面催化分解中间产物 HCOO 的 O 原子 K 边 NEXAFS 谱, 求得 HCOO-Cu(110) 系统的结构: 1) HCOO 吸附在衬底表面矩形元胞的短桥上, C 原子位于短桥位; 2) C—O 键长为 $1.26 \pm 0.01 \text{ \AA}$; 3) Cu—O 键长等于 $1.975 \pm 0.02 \text{ \AA}$; 4) O—C—O 键角为 $132 \pm 2^\circ$ 。用 MSC 方法从 NEXAFS 谱求得的结果与 Woodruff 等人对该系统的光电子衍射谱的分析一致。上述研究表明, MSC 理论方法是分析吸附系统 NEXAFS 谱的有效方法, MSC 方法分析表面结构具有很高的精确度。

- [1] A. Puschmann, J. Haase, M. D. Crapper, C. E. Riley, D. P. Woodruff, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 2250.
- [2] M. D. Crapper, C. E. Riley, D. P. Woodruff, A. Puschmann, J. Haase, *Surf. Sci.*, **171**(1986), 1.
- [3] M. D. Crapper, C. E. Riley, D. P. Woodruff, *Surf. Sci.*, **184**(1987), 121.
- [4] B. Sexton, *Surf. Sci.*, **88**(1979), 319.
- [5] Th. Lindner, J. Somers, A. M. Bradshaw, G. P. Williams, *Surf. Sci.*, **185**(1987), 75.
- [6] P. Hofmann, D. Menzel, *Surf. Sci.*, **191**(1987), 353.
- [7] M. Bowker and R. J. Madix, *Surf. Sci.*, **102**(1981), 542.
- [8] D. P. Woodruff, C. F. McConville, A. Kilcoyne, Th. Lindner, J. Somers, M. Shurman, G. Paolucci, A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.*, **201**(1988), 228.
- [9] J. Somers, A. W. Robinson, Th. Lindner, D. Ricken, A. M. Bradshaw, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 2053.
- [10] 唐景昌、付送保、季红、陈一兵, *中国科学(A)*, (12)(1991), 1299.
- [11] J. C. Tang, J. F. Shen, Y. B. Chen, *Surf. Sci.*, **244**(1991), L125.
- [12] Tang Jing Chang, in the *Structure of Surfaces II*, Eds. J. F. Van de Veen and M. A. Van Hove, Springer-Verlag, Berlin, (1988).
- [13] Tang Jing-Chang, Shen Jun-feng, Feng Xiao-song, *Chinese Science Bulletin*, **36**(1991), 557.
- [14] J. Stohr, J. L. Gland, W. Eberhardt, D. Outka, R. J. Madix, F. Sette R. J. Koestner and U. Dobler, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 2414.
- [15] F. Sette, J. Stohr and A. P. Hitchcock, *Chem. Phys. Lett.*, **110**(1984), 519.

STRUCTURE DETERMINATION OF HCOO-Cu(110) BY MULTIPLE SCATTERING CLUSTER METHOD

TANG JING-CHANG FU SONG-BAO JI HONG

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027

CHEN YI-BING

Technique School of Hangzhou Automobile motor factory, Hangzhou 310007

(Received 14 June 1991)

ABSTRACT

Using the multiple scattering cluster method (MSC), we have calculated the oxygen K-edge NEXAFS spectra of formate molecule which is the intermediate in the catalytic decomposition of formic acid over Cu(110) surface. The calculation shows that the formate is adsorbed at the short-bridge site of Cu(110) surface, the bond-lengths L_{C-O} and L_{Cu-O} are $1.26 \pm 0.01 \text{ \AA}$ and $1.975 \pm 0.02 \text{ \AA}$ respectively, the O—C—O bond angle is in the range of 130° — 134° . This result agrees with that of photoelectron diffraction, and demonstrates that the multiple scattering cluster method is an effective one for the surface structure determination.

PACC: 6820; 7870D; 6114D