

CO 与 Cs 在 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上的 共吸附研究^{*}

李海洋 鲍世宁 张训生 范朝阳 徐亚伯

(浙江大学物理系, 杭州 310027; 中国科学院表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

(1996 年 4 月 11 日收到)

CO 与 Cs 在 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上共吸附的高分辨电子能量损失谱研究结果表明: CO 在有 Cs 覆盖的 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上有两种吸附状态, 除了与 CO 在清洁表面上相似的一种吸附状态以外, 还有一种新的吸附状态, 它的 C—O 伸缩振动频率比前者低得多. 在 CO 暴露过程中, CO 分子首先吸附在低 C—O 伸缩振动频率的状态, 随着 CO 覆盖度的增加, 两种吸附状态的 C—O 伸缩振动频率都向高频方向移动. 两种吸附状态的 C—O 伸缩振动频率也与 Cs 的覆盖度有关. 当 CO 覆盖度饱和后, 在 Cs 覆盖度较高的表面上两种吸附状态的 C—O 伸缩振动频率相对较低.

PACC: 6820; 8265; 7960

1 引 言

CO 与 Cs 在 Ru 表面上共吸附的研究被认为是研究异相催化中助催机理的一个理想研究模型, 近年来对该共吸附体系的研究得到了广泛的重视^[1-15]. 然而迄今为止在钌表面上共吸附研究主要是在 Ru(0001) 上进行. 在有 Cs 覆盖的 Ru(0001) 上, 碱金属 Cs 的存在促使了 CO 分子 C—O 键的变弱, 在高分辨电子能量损失谱(HREELS)上可以观察到低 C—O 伸缩振动频率的 CO 分子吸附状态^[16, 17].

在清洁 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 面上只有一种 CO 吸附状态, 它的 C—O 伸缩振动频率较高^[18]. 在有 Cs 覆盖的 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 面上, CO 分子受到碱金属 Cs 的影响, 应该也有低 C—O 伸缩振动频率的 CO 分子吸附状态存在. 由于 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 面的 C_{2v} 对称性, 对 CO 分子在有 Cs 覆盖的 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 面上的吸附状态研究, 可以获得新的有关低 C—O 伸缩振动频率的 CO 分子的电子结构信息和它的吸附取向信息. 本工作是用 HREELS 谱在有 Cs 覆盖的 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 面上观察有关 CO 分子吸附状态的数目以及探索它们存在的条件, 为进一步研究受到碱金属 Cs 影响的 CO 分子的电子结构和它的吸附取向提供必要条件.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

2 实 验

Ru(10 $\bar{1}$ 0) 单晶样品是一块厚 2 mm, 直径 8 mm 的圆片, 晶体经过定向切割, 机械和化学抛光后, 在超高真空条件下, 经过长时间的氩离子轰击及退火处理. 为了避免 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 单晶样品上出现小面, 退火温度不超过 500 K, 直到单晶面上的损伤层确信被剥离为止. 为获得清洁有序的 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 单晶表面, 氩离子轰击后的退火温度最终达到 1500 K. Ru(10 $\bar{1}$ 0) 单晶表面的清洁有序度经过俄歇电子能谱(AES)和低能电子衍射(LEED)的检测.

HREELS 谱是在 ELS-22L 型电子能量损失谱仪上进行的, 本底真空优于 1.5×10^{-8} Pa. SAES 的成品铯源在超高真空中经过充分除气后直接通电流加热蒸发, 铯沉积在 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上的覆盖度由功函数变化量和俄歇信号强度比确定, $\theta_{\text{Cs}} = 0.33$ 为一单层(1ML). 分析纯度的 CO 气体经过微漏阀门吸附到冷却至 150 K 的 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上, CO 暴露量由超高真空计测定. 为了保证 CO 吸附状态的一致, 在 HREELS 谱测量的整个过程中 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 样品温度维持 150 K 不变.

Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上覆盖 Cs 后有许多诱导再构出现. 1×1 的 LEED 图像可以保留至 $\theta_{\text{Cs}} = 0.10$ (0.3 ML), $C(2 \times 2)$ 的 LEED 图像在 $\theta_{\text{Cs}} > 0.10$ 时出现^[19]. 本工作是在较低的 Cs 覆盖度下进行的. Cs 的覆盖度由 $\theta_{\text{Cs}} = 0.025$ 改变到 $\theta_{\text{Cs}} = 0.125$, LEED 图像由 1×1 开始, 直到 $C(2 \times 2)$ 图像清晰可见.

3 结果与讨论

图 1 是一组 HREELS 谱, (a) 为清洁 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上暴露了不同量的 CO 后的结果, (b), (c), (d) 和 (e) 为不同 Cs 覆盖度的 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上暴露了不同量的 CO 后的结果. 在清洁 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上暴露了 CO 后, 只有一种吸附状态(α_2)被观察到, 与它的 C—O 伸缩振动有关的损失峰在 250 meV 以上. 在有 Cs 覆盖的 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上暴露 CO 后, 首先有一种低 C—O 伸缩振动频率的 CO 分子(α_1)吸附在该表面上, 与它的 C—O 伸缩振动有关的损失峰位于 200 meV 左右. 和清洁 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上的 CO 吸附状态(α_2)相比, 它的 C—O 伸缩振动频率明显地降低了. 随着 CO 暴露量的增加, 与清洁 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上相近似的 α_2 -CO 也出现了. 由于吸附的 CO 分子可以在衬底表面上迁移并最终吸附在能量最低的位置上, 在有 Cs 覆盖的 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上暴露了 CO 后, α_1 -CO 和 α_2 -CO 分子的依次出现表明 α_1 -CO 比 α_2 -CO 分子有更大的吸附热.

金属衬底表面上的电子向 CO 分子的 $2\pi^*$ 轨道反施可以减弱 C—O 键^[20,21]. 在有 Cs 覆盖的 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上, 碱金属 Cs 的存在, 明显地加强了对 α_1 -CO 分子的 $2\pi^*$ 轨道反施. 与 α_1 -CO 分子的 C—O 伸缩振动有关的损失峰峰位比清洁 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上的 CO 吸附分子的 C—O 伸缩振动损失峰低得多, 表明碱金属 Cs 和 α_1 -CO 分子的相互作用应该是强相互作用. 在图 1(b), (c), (d) 和 (e) 中可以看到: 分别与 α_1 -CO 和是 α_2 -CO 分子的 C—O

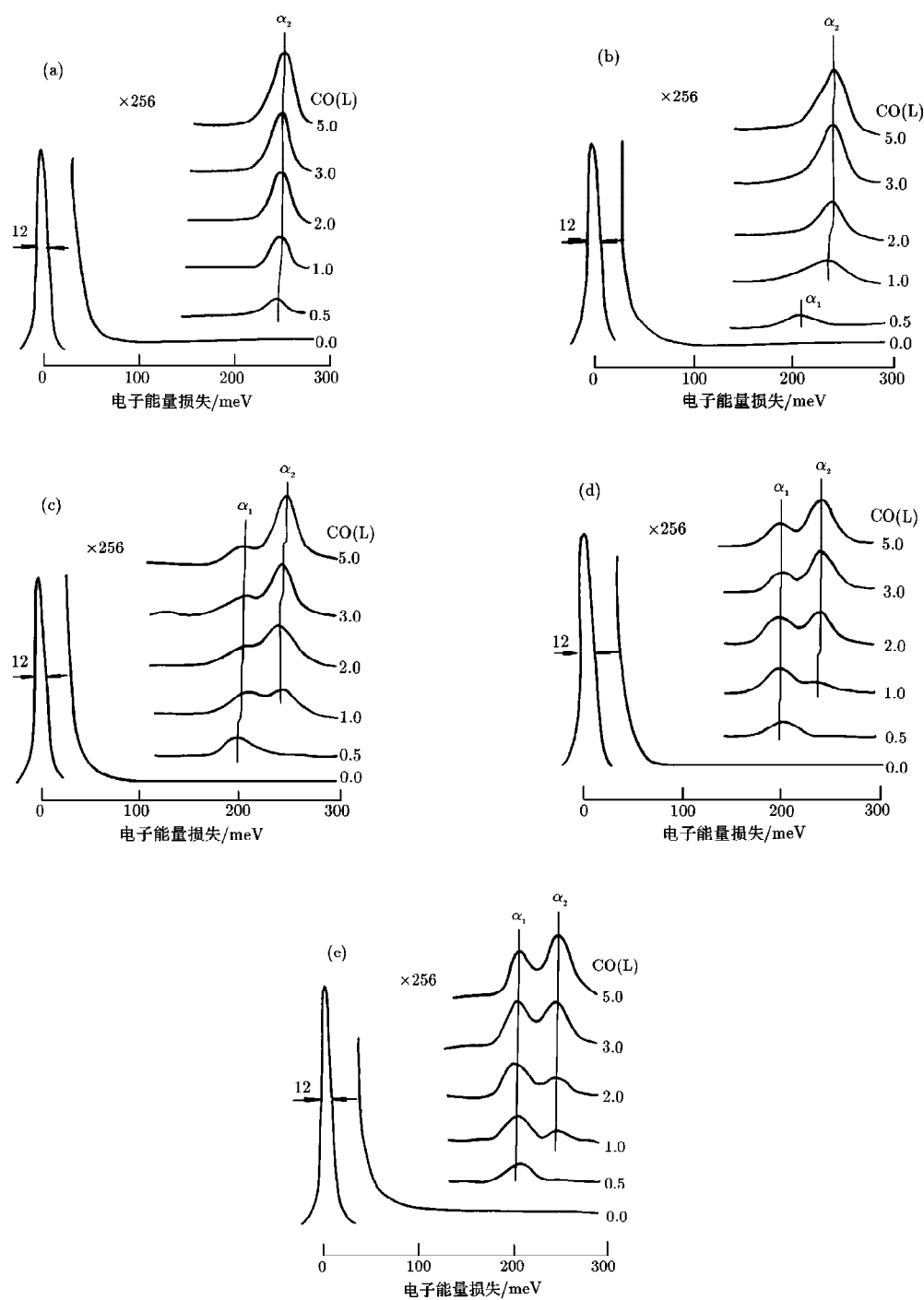


图1 Ru(10 $\bar{1}$ 0)表面暴露CO后的HREELS谱 (b)一(e)为有Cs覆盖的表面,Cs的覆盖度 θ_{Cs} (b)为0.05, (c)为0.075, (d)为0.10, (e)为0.125

伸缩振动有关的损失峰相对峰高随着 Cs 覆盖度的变化而变化. 当 Cs 的覆盖度较大时, 与 α_1 -CO 分子的 C—O 伸缩振动有关的损失峰峰高也相对较高. 实验结果表明: Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上 Cs 的覆盖度直接决定了 α_1 -CO 吸附位置的数目, 也就是说在 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上每个 Cs 原子都可以提供一定数目的 α_1 -CO 吸附位置. Cs 原子和 α_1 -CO 吸附位置在数目上的对应关系反映了 Cs 原子和 α_1 -CO 分子之间的强相互作用是直接的, 这种直接的强相互作用也只可能是一种近程的作用.

在图 1(b), (c), (d) 和 (e) 中可以看到, 分别与 α_1 -CO 和 α_2 -CO 分子的 C—O 伸缩振动有关的损失峰的峰位, 既和 CO 的暴露量有关也跟 Cs 的覆盖度有关. 随着 CO 暴露量的增加, 分别与 α_1 -CO 和 α_2 -CO 分子的 C—O 伸缩振动有关的损失峰的峰位向高频方向移动. 在 CO 饱和和吸附后, Cs 覆盖度越大则两个损失峰的峰位就越低(见图 2). 两个损失峰的峰位同时受 Cs 覆盖度的影响, 表明碱金属 Cs 原子与 CO 分子不仅有近程的强相互作用, 同时存在另外的相互作用. 由于两个损失峰的峰位随 Cs 覆盖度变化的移动很小, 可以认为后一种相互作用是弱相互作用. 碱金属 Cs 原子与 CO 分子的弱相互作用涉及到 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上的每一个 CO 分子, 弱相互作用应该是一种长程的间接相互作用^[22, 23].

碱金属 Cs 原子在 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上不仅提供了 α_1 -CO 的吸附位, 也加强了整个金属表面对 CO 分子的 $2\pi^*$ 轨道的反施能力, 而 CO 分子的吸附显然要消耗这些反施电子, 降低衬底表面对 CO 分子 $2\pi^*$ 轨道的反施能力. 当 CO 的覆盖度增加, 每个 CO 分子所得到的反施电子数目就要减少, 其结果使得与 α_1 -CO 和 α_2 -CO

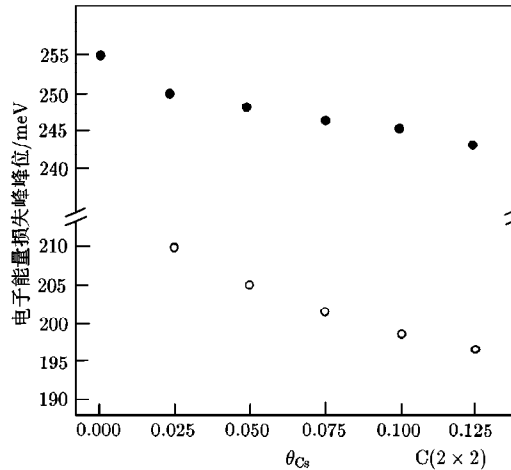


图 2 在不同 Cs 覆盖度的 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上 CO 饱和和吸附后, C—O 伸缩振动频率位置 ○表示与 α_1 -CO 分子的 C—O 伸缩振动有关的损失峰的峰位, ●表示与 α_2 -CO 分子的 C—O 伸缩振动有关的损失峰的峰位

分子的 C—O 伸缩振动有关的损失峰的峰位随着 CO 暴露量的增加而向高频方向移动. 随着 CO 暴露量的增加, 与 α_1 -CO 分子的 C—O 伸缩振动有关的损失峰峰高降低, 在 Cs 覆盖度非常低的 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上, 该损失峰在 CO 暴露量增大后几乎消失了. 该损失峰峰高随着 CO 暴露量增加而降低, 并不能认为 α_1 -CO 的吸附位置数目在 CO 暴露量增加后减少了或者 α_1 -CO 分子在衬底对它的反施减弱后就转变了. 碱金属 Cs 原子与 CO 分子的近程强相互作用在 CO 暴露量增大后不会消失, 在图 1(c), (d) 和 (e) 中, 当 CO 饱和和吸附后与 α_1 -CO 分子的 C—O 伸缩振动有关的损失峰明显可见. 在过渡金属表面上受碱金属影响的低 C—O 伸缩振动频率的 CO 分子被认为是倾斜的或者是躺倒的^[24—26], 因此与 α_1 -CO 分子的 C—O 伸缩振动有关的损失峰信号会比较小. 它随着 CO 暴露量增加而降低可能是由于直立的 α_2 -CO 分子在衬底上大量出现后对躺倒的 α_1 -CO 分子有一定的屏蔽作

用,尤其在低 Cs 覆盖度的 Ru(10 $\bar{1}$ 0)表面上.

- [1] H.Kondoh, H.Nozye, *Surf. Sci.*, **334**(1995),39.
- [2] S.Bao, R.Xu, C.Y.Xu *et al.*, *Surf. Sci.*, **271**(1992),513.
- [3] S.Bao, L.Zhu, Y.B.Xu *et al.*, *Phys. Scr.*, **41**(1990),510.
- [4] L.Zhu, S.Bao, C.Y.Xu *et al.*, *Surf. Sci.*, **260**(1992),267.
- [5] H.Shi, K.Jacobi, G.Ertl, *Surf. Sci.*, **269**(1992),682.
- [6] H.Kondoh, H.Nozye, *J. Phys. Chem.*, **98**(1994),390.
- [7] H.P.Bonzel, *Surf. Sci. Rep.*, **8**(1987),43.
- [8] H.P.Bonzel, A.M.Bradshaw, G.Ertl, *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption* (Elsevier, Amsterdam, 1989), Chs. II—IV.
- [9] M.Kisinova, G.Pirug, H.P.Bonzel, *Surf. Sci.*, **133**(1983),321.
- [10] F.M.Hoffmann, R.A.de Paola, *Phys. Rev. Lett.*, **52**(1984),1697.
- [11] C.Somerton, C.E.McConville, D.P.Woodruff *et al.*, *Surf. Sci.*, **138**(1984),31.
- [12] F.M.Hoffmann, J.Hrbek, R.A.de Paola, *Chem. Phys. Lett.*, **106**(1984),83.
- [13] D.Lackey, M.Surman, S.Jacobs *et al.*, *Surf. Sci.*, **152/153**(1983),513.
- [14] W.Eberhardt, F.M.Hoffmann, R.A.de Paola *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985),1856.
- [15] U.Seip, I.C.Bassignana, J.Kuppers *et al.*, *Surf. Sci.*, **160**(1985),400.
- [16] N.D.Shinn, T.E.Madey, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984),2481.
- [17] C.Benndorf, B.Kruger, F.Thieme, *Surf. Sci.*, **163**(1985),L675.
- [18] G.Lauth, T.Solomun, W.Hirschwald *et al.*, *Surf. Sci.*, **210**(1989),201.
- [19] H.Y.Li, S.Bao, Z.Y.Fan *et al.*, *Acta Physica-Chimica Sinica*, **12**(1996),1001.
- [20] J.J.Weimer, E.Umbach, *Phys. Rev.*, **B30**(1984),4863.
- [21] N.K.Ray, A.B.Anderson, *Surf. Sci.*, **125**(1983),803.
- [22] J.J.Weimer, E.Umbach, D.Menzel, *Surf. Sci.*, **155**(1985),132.
- [23] G.H.Rocker, C.Huang, C.L.Cobb *et al.*, *Surf. Sci.*, **244**(1991),103.
- [24] N.D.Shinn, T.E.Mady, *Chem. Phys.*, **83**(1985),5928.
- [25] F.Zaera, E.Kollin, J.L.Gland, *Chem. Phys. Lett.*, **121**(1985),464.
- [26] D.W.Moon, S.L.Bernasek, J.P.Lu *et al.*, *Surf. Sci.*, **184**(1987),90.

STUDY OF CARBON MONOXIDE ON Cs-PRECOVERED Ru(10 $\bar{1}$ 0) SURFACE *

LI HAI-YANG BAO SHI-NING ZHANG XUN-SHENG FAN ZHAO-YANG XU YA-BO

(*Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027;*

State Key Laboratory for Surface Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

(Received 11 April 1996)

ABSTRACT

CO + Cs/Ru(10 $\bar{1}$ 0) system has been investigated using HREELS. Two molecular adsorption states of CO were found. One with higher C—O frequency was similar to that on clean Ru(10 $\bar{1}$ 0) surface, while the other with lower C—O frequency appears on a Cs-precovered Ru(10 $\bar{1}$ 0) surface. Two states of CO were occupied sequentially during the exposure to CO. The frequencies of both two loss peaks shift to higher values with exposure to CO and to lower values with higher Cs precoverage.

PACC: 6820; 8265; 7960