

$c(2 \times 2)$ -(K + CO) 在 $\text{Co}\{10\bar{1}0\}$ 表面吸附 的 NEXAFS 研究^{*}

汪 雷 唐景昌

(浙江大学物理系和硅材料科学国家重点实验室, 杭州 310027)

(1997 年 12 月 25 日收到; 1998 年 3 月 2 日收到修改稿)

对 CO 和 K 共吸附在 $\text{Co}\{10\bar{1}0\}$ 表面的系统进行了 O 的 1 s NEXAFS 理论研究, 证实吸附分子 CO 的键长比气体状态时增长约 0.01 nm. 用 MSC(多重散射团簇)理论计算谱与实验结果比较发现: 在原 π 峰右侧出现了一个新的弱结构. 证明了此结构是由于 K 通过钴衬底对 CO 的间接作用造成的, 它具有 π 共振的性质.

PACC: 7870D; 6820

1 引 言

CO 分子与碱金属在过渡金属表面的共吸附一直是一个重要的研究课题, 因为碱金属能够促进 CO 分子在过渡金属上的分解, 起助催作用. K 与 CO 分子共吸附在过渡金属表面, 如 $\text{Ru}(001)^{[1]}$, $\text{Ni}(100)^{[2]}$, $\text{Cu}(100)^{[3]}$ 等大量研究表明: K 的存在影响了 CO 分子与衬底过渡金属间的相互作用, 引起 C—O 键长的增加. Gleeson 等人对共吸附系统 $c(2 \times 2)$ $\text{CO} + \text{K}/\text{Co}\{10\bar{1}0\}$ 作了近边 X 射线吸收精细结构(NEXAFS)研究, 发现在 CO 分子通常的 π^* 与 σ^* 共振峰之间出现一个新的弱结构(标记为 x), 关于这个未知结构的物理起源至今未被揭示^[4].

近年来 NEXAFS 已经发展为一种研究表面的有效方法, 它能够提供表面局域原子结构以及分子在表面吸附过程中的键长和键角变化等信息. 由于 NEXAFS 过程中产生的中间光电子能量小于 50 eV, 散射过程非常复杂, 必须考虑多重散射效应. 本文作者成功地利用多重散射团簇(MSC)方法分析过几种吸附表面的结构^[5,6], 特别是在计算 $\text{HCOO-Cu}(110)$ 表面的 C 1s NEXAFS 谱时确认了其中的未知弱结构为 C-H 共振^[7]. 为阐明 x 峰的起因, 我们用 MSC 方法对 K 和 CO 在 $\text{Co}\{10\bar{1}0\}$ 面上的共吸附系统进行了 NEXAFS 理论分析, 判明了弱结构 x 的物理起因, 并对这个共吸附系统的相互作用机理作了进一步的表征.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 19474043)资助的课题.

2 MSC 理论方法

在 NEXAFS 过程中, X 射线激发样品中的芯态电子(如 $1s$), 被激发电子脱离受激原子(吸收中心)成为在固体表面区域运动的中间光电子, 它们受到周围原子的多次散射而暂处于各个激发态上(π^* , σ^* 等空态), 最后跃回芯态复合同时发射 Auger 电子. 因此, NEXAFS 是中心原子吸收 X 射线随后发射 Auger 电子的过程, 我们认为样品对 X 射线的吸收概率与 Auger 电子发射概率成正比, 而后者又正比于中间光电子的激发概率. 这样人们就可以利用光电子衍射的多重散射理论来计算 NEXAFS 谱, 这就是 MSC 理论方法的基本假定.

因为 NEXAFS 过程是 X 射线被原子吸收, 相互作用有很强的局域性, 过程只涉及中心原子周围几个原子层的范围, 一般中间光电子的多重散射效应局限于以吸收原子为中心的 3—4 个原子层的团簇内部, 由此可知, 利用多重散射团簇理论研究 NEXAFS 谱是适当的.

文献[5]给出了 NEXAFS 的具体计算公式. 为了对这个过程的物理机制有一个明确的认识, 这里写出位于 $\mathbf{R}$ 处的中间光电子波函数 $\Phi(\mathbf{R})$,

$$\Phi(\mathbf{R}) = \int G(\mathbf{R}, \mathbf{r}) H_{\text{int}}(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1)$$

其中 $\varphi_i(\mathbf{r})$ 为电子初态波函数, $H_{\text{int}}(\mathbf{r})$ 为 X 射线与固体表面相互作用, 在偶极近似下, $H_{\text{int}}(\mathbf{r})$ 的形式为

$$H_{\text{int}}(\mathbf{r}) = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}, \quad (2)$$

(1)式中的 $G(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ 是整个表面系统的 Green 函数, 它具有散射和传播双重作用, 可以写成两项之和, 这样 $\Phi(\mathbf{R})$ 就可分成两部分

$$\Phi(\mathbf{R}) = \Phi_D(\mathbf{R}) + \Phi_S(\mathbf{R}), \quad (3)$$

式中 $\Phi_D(\mathbf{R})$ 为直接发射光电子波函数, 这些光电子从中心原子发出未经周围原子散射; $\Phi_S(\mathbf{R})$ 则为散射波, 它是 $\Phi_D(\mathbf{r})$ 被周围原子散射的结果, 当然经过散射以后的光电子波还可传播回中心原子, 与 Φ_D 相干, 使总波函数 $\Phi(\mathbf{R})$ 受到调制, 这就是 XAFS 过程的物理实质. 由文献[5]可知 $\Phi_D(\mathbf{R})$ 的表示式为

$$\Phi_D(\mathbf{R}) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{ikR}}{R} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_a} \sum_{lm} Y_{lm}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_a) M_{lm}^a, \quad (4)$$

其中 M_{lm}^a 称为激发矩阵元, 它可表示为

$$M_{lm}^a = -(-i)^l \int e^{i\delta_l^a} \xi_l^a(\boldsymbol{\rho}) Y_{lm}^* H_{\text{int}}(\boldsymbol{\rho}) \varphi_i(\boldsymbol{\rho}) d\boldsymbol{\rho}, \quad (5)$$

上式明确显示了光电子的激发过程, 其中 H_{int} 作用于 φ_i 使光电子成为激发态, 而 $e^{i\delta_l^a} \xi_l^a Y_{lm}^*$ 是光电子的末态, 激发矩阵元直接影响了 $\Phi_D(\mathbf{R})$ 振幅的大小.

多重散射波 $\Phi_S(\mathbf{R})$ 是一个无穷级数之和,

$$\Phi_S(\mathbf{R}) = \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(\mathbf{R}), \quad (6)$$

这里写出它的排头项,

$$\phi_1(\mathbf{R}) = \sum_{\beta \neq \alpha} \int G_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1) t_\beta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \Phi_D(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}_1, \quad (7)$$

上式中的 G_0 是自由电子传播子, t_β 是 β 原子的 t -矩阵, 显然, 这是所有单次散射波之和. 直接光电子波 $\Phi_D(\mathbf{r})$ 传播到 β 原子处发生散射, 最后再传播到 $\mathbf{R}$ 处. 这些单次散射波如果传播到其他原子处, 则形成多重散射, Φ_D 和 Φ_S 叠加组合成总的中间光电子波场 $\Phi(\mathbf{R})$.

根据前面的假定, 在 $\mathbf{R}$ 处接收到 Auger 电子的多少应与该处光电子出现的概率成正比, 即

$$\sigma(\mathbf{R}) = c |\Phi(\mathbf{R})|^2 = c |\Phi_D(\mathbf{R}) + \Phi_S(\mathbf{R})|^2, \quad (c \text{ 为比例因子}), \quad (8)$$

在空间全部方位探测到 Auger 电子的总数 σ 等于 $\sigma(\mathbf{R})$ 关于全部立体角积分,

$$\sigma = \int \sigma(\mathbf{R}) d\Omega = c \int |\Phi(\mathbf{R})|^2 d\Omega. \quad (9)$$

由前面的讨论可知可以用 σ 表示 X 射线被表面吸收的吸收系数, 实际上, 表面 NEXAFS 实验谱中的“强度”即指接收到的 Auger 电子总数.

定义调制函数为

$$\chi = (\sigma - \sigma_0) / \sigma_0, \quad \sigma_0 = c \int |\Phi_D|^2 d\Omega, \quad (10)$$

σ_0 称为 NEXAFS 谱的本底. χ 反映了吸收系数被调制的情形, 可用来与实验调制函数比较获得原子结构和电子态的信息.

完成一个 NEXAFS 谱的理论分析需要输入三类数据: (1) X 射线入射方向; (2) 团簇中全部原子的坐标; (3) 各种原子的散射相移角 (δ_1). 其中原子坐标的数值由计算所取的结构模型所决定, 散射相移角则利用 X- α 方法求得. 许多研究表明这样求得的 δ_1 给出的表面结构研究结果具有高的精确度^[5-7].

3 结果与讨论

作者对 CO 和 K 共吸附在 Co $\{10\bar{1}0\}$ 表面的系统进行了氧原子 K-边的 NEXAFS 理论研究. 计算时所用的结构模型参考了同一系统的 LEED 研究结果^[18]. 图 1 为吸附系统结构示意图, 我们构造的团簇结构模型以它为基础, 对各种结构参数进行优化计算, 找出与实验 NEXAFS 谱符合最佳的结构.

首先决定 CO 分子的键长, 图 2 所示为取不同 C—O 键长的氧 1s NEXAFS 计算曲线与实验曲线的对比, X 射线入射角取 30° . 实验测得 π 峰和 σ 峰分别位于 533 eV 和 546 eV. 计算中 C—O 键长数值从 0.113 nm 逐渐变到 0.129 nm, 可以明显地看出 σ 峰从高能位向低能位移动, 而 π 峰位置无明显移动. 通过比较实验两峰之间的能量差可以看出: CO 键长为 0.122 nm 时计算结果与实验符合得最好. 考虑到计算误差后可确定 C—O 键长为 0.122 ± 0.003 nm, 比自由分子状态的键长 0.113 nm 增加了约 0.01 nm. 这说明 K 在表面的吸附削弱了 C—O 键, 使 CO 更容易分解.

在 Gleeson 等人的 NEXAFS 实验曲线中, 位于 π 峰右侧有一弱结构 x 峰(见图 3). 它

的物理本质尚无人阐明. 我们固定 C—O 键长 0.122 nm, 考察氧 K-边 NEXAFS 谱随 X 射

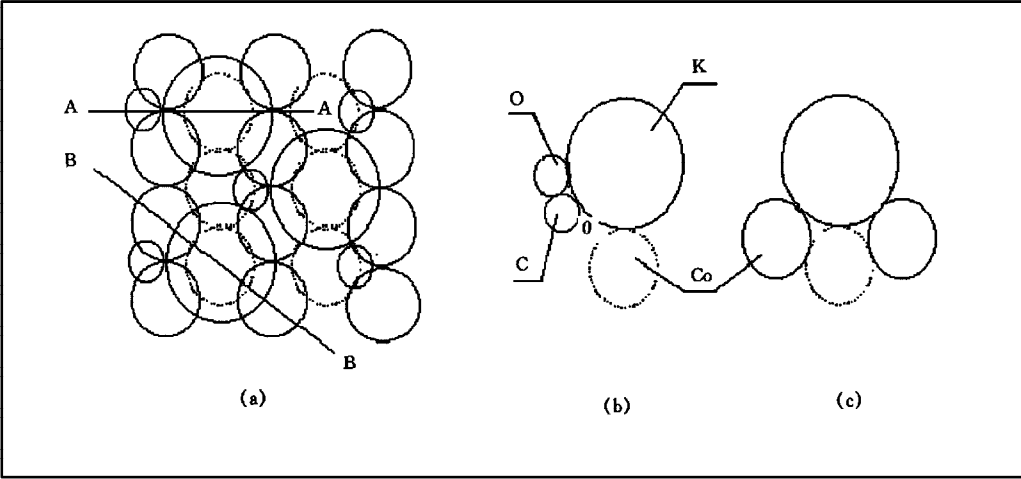


图 1 计算采用的吸附结构示意图 (a)顶视图 (b) A-A 剖面图 (c) B-B 剖面图

线入射角的变化, 计算了六个不同入射角情况下的氧谱, 计算曲线和实验曲线描绘于图 3(a)和 3(b). 当 X 射线入射角为 30° 时, 弱结构 x 已不明显; 而当 X 射线入射角等于 90° 时, 电极化矢量近似垂直 σ 方向, 由电偶极跃迁可知, σ 共振不出现, 此时 x 峰可看得很清楚, 这说明 x 峰具有 π 共振的性质. 比较图 3(a)和 (b)中 NEXAFS 谱的变化规律, 可知理论计算谱与实验结果符合得非常满意.

为揭示 x 峰的物理起源我们构造了几种不同的原子集团模型, 分别计算其中 O 原子的 NEXAFS 谱. 结果描绘在图 4 中. 图中模型 1 只计入衬底 Co 原子对 CO 分子的影响, 对应的计算谱中并没有出现 x 峰. 说明 x 峰不能归因于衬底 Co 的贡献. 模型 2 只考虑 K 原子对 CO 分子影响, 计算谱中也未发现 x 峰, 可见这个弱结构并非单独由 K 原子所贡献, 需要考虑更为复杂的相互作用. 模型 3 中, 我们计入衬底 Co 以及吸附的 K 原子共同对 CO 分子的影响. 很明显, x 峰出现了, 计算曲线与实验曲线符合得很好, 可见弱结构 x 是 K 原子间接通过过渡金属衬底 Co 一起造成的.

为了理解共吸附系统 K 与 CO 的间接相互作用, 我们引用 Weimer 等人在研究 K 与 CO 在 Ru(001) 表面共吸附时提出的电荷转移模型^[9], 他们假定 K 通过衬底将电荷转移

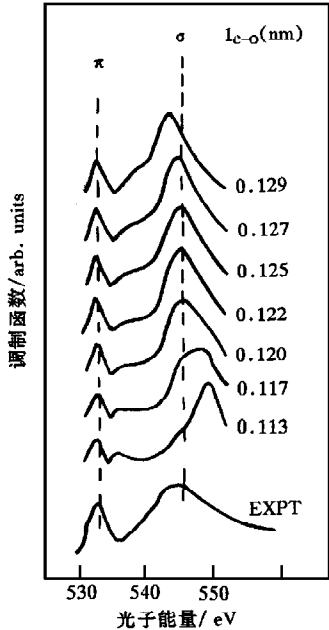


图 2 变化 CO 分子键长的计算结果与 Gleeson 实验谱的比较^[4]

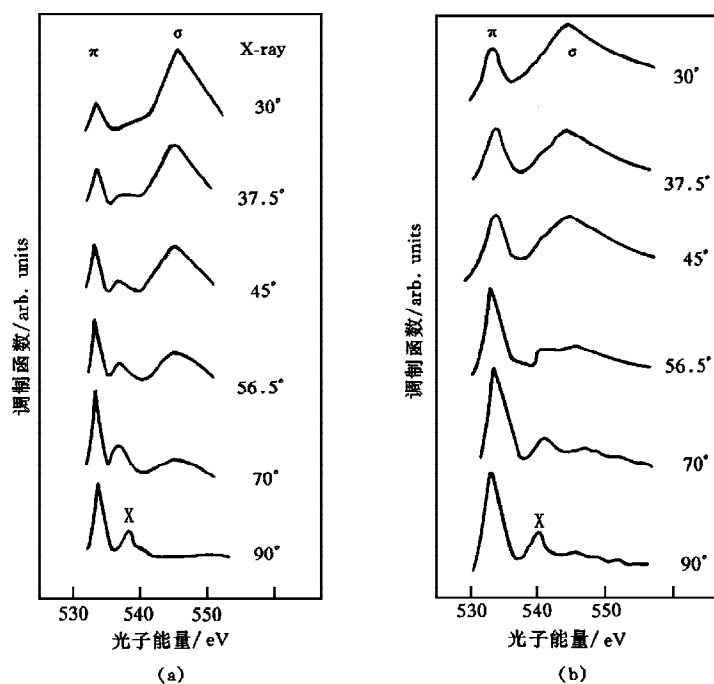


图3 X射线入射角由 30° — 90° 变化的不同计算结果(a)与实验谱^[4](b)的比较 图中x为弱结构

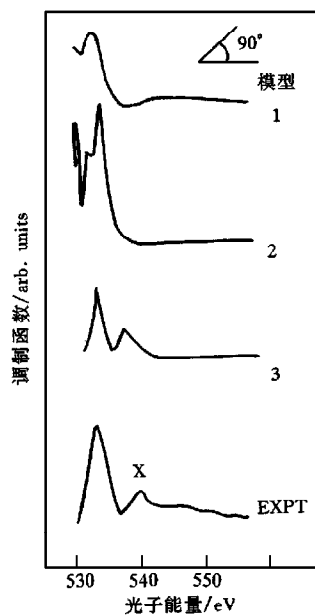


图4 不同的原子集团模型对弱结构x峰的影响 取X射线入射角为 90° , EXPT表示实验谱^[4]

到CO分子,填充了原来空的 $2\pi^*$ 反键轨道,这就是通常所说的“电荷反施”.我们认为 $(K + CO) - Co\{10\bar{1}0\}$ 系统中NEXAFS实验谱的未知弱结构x是这种电荷反施所引起的.我们在上面的模型计算显示了单独的K或衬底 $Co\{10\bar{1}0\}$ 都不能产生x峰,只有K与衬底共同作用才能引起这个新结构,且证实x峰具有 π 共振特性.电荷反施模型正好能够解释这些事实:K将电荷转移给Co,过渡金属Co将电子填充CO的 $2\pi^*$ 空轨道,从而使NEXAFS谱中出现了一个新的 π^* 共振峰.这种模型有助于理解K在过渡金属表面对CO的助催化作用.

为了进一步论证过渡金属衬底在K与CO作用中所起的媒介作用,我们改变CO与衬底的距离,设C相对于衬底的高度为 h ,计算氧的1s NEXAFS谱,结果描绘在图5中.可以看到衬底对弱结构的影响十分显著,当 h 大到一定程度时,x峰消失,原因在于Co与K对CO的电荷反施随着距离增大而减弱,导致K的电荷通过Co作用于CO的能力减弱,最终使x峰消失.由图5可知,当 $h \geq 0.15$ nm时,x峰消失,说明 h 应小于0.15 nm;当 $h \leq 0.1$

nm 时, π 峰和吸收谱整体形貌被破坏, 这意味着 h 应大于 0.10 nm; 综合二者分析, h 的取值范围应为 $0.10\text{ nm} < h < 0.15\text{ nm}$. 再由整体形貌来判断, C 相对于衬底的高度 h 应为 $(0.13 \pm 0.01)\text{ nm}$. 则 C 与衬底第二层 Co 原子垂直距离为 $(0.205 \pm 0.010)\text{ nm}$. 又因 K 原子与 C 的垂直距离为 0.143 nm, 而 K 只与衬底第二层 Co 原子直接成键, 因此 K 与第二层 Co 原子之间键长为 $(0.348 \pm 0.01)\text{ nm}$. 这与 Kaukasoina 等的 LEED 结果 $(0.351 \pm 0.011)\text{ nm}$ 基本一致^[10]. 当 $h = 0.20\text{ nm}$, 计算谱与图 4 中的曲线 2 很相似, 此时只有 K 与 CO 的直接相互作用, 结果是在 π 峰前产生一个边前结构.

作者还研究了 CO 倾斜度变化对弱结构 x 峰的影响, 结果见图 6. 我们用 θ 表示 CO 分子轴与 Co 表面法线之间的夹角. 从图 6 可以看出: 随着 θ 角增大, x 峰减弱. 根据弱结构 x 峰的高度随 θ 角的变化, 由计算曲线与实验谱的比较, 可以推断 $\theta \leq 8.9^\circ$, 更大的 θ 角计算的 x 峰的强度明显地减小, 与实验不符.

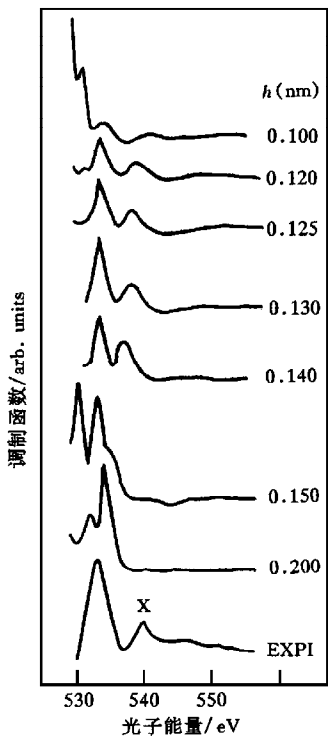


图 5 CO 分子在衬底 Co 表面吸附高度变化对弱结构的影响

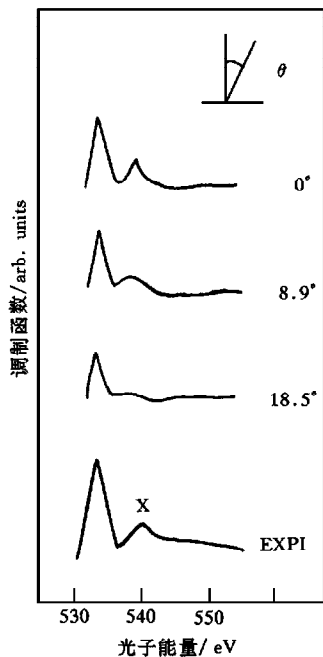


图 6 CO 分子倾斜度变化对弱结构的影响
图中角度 θ 为 CO 轴与 Co 表面法向夹角

4 结 论

我们利用 MSC 方法对 K 与 CO 共吸附在 Co|1010|表面的系统计算了氧原子的 1s NEXAFS 谱, 与实验比较证实:

(1) K 与 CO 共吸附在 Co|1010|面上时, 由于 K 通过 Co 原子对 CO 分子所造成的间

接相互作用,使 CO 分子键长增加到 0.122 nm .

(2) K 与衬底对 CO 分子的电荷反施导致 O 的 NEXAFS 谱中产生一个弱结构.它位于 π 和 σ 峰之间,具有类 π 峰的性质.

(3) 确定了 CO 分子中的 C 原子与衬底第一层 Co 的垂直距离为 $(0.13 \pm 0.01) \text{ nm}$, K 与 Co 键长为 $(0.348 \pm 0.01) \text{ nm}$. CO 分子近似直立在吸附表面上.

感谢胡晓风博士和徐纯一博士对本工作给予的有益讨论.

- [1] J. J. Weimer, E. Umbach, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 4863.
- [2] M. P. Kiskinova, *Surf. Sci.*, **125**(1983), 803.
- [3] C. Somerton, C. F. McConville, D. P. Woodruff, D. E. Grider, N. V. Richardson, *Surf. Sci.*, **138**(1984), 31.
- [4] M. Gleeson, C. J. Barnes, A. Atrei, M. Surman, *Surf. Sci.*, **331-333**(1995), 47.
- [5] Tang Jing Chang, Fu Song Bao, Ji Hong, Chen Yi Bing, *Science in China*, **35**(1992), 965.
- [6] J. C. Tang, X. S. Feng, J. F. Shen, *Phys Rev.* **B44**(1991), 13018.
- [7] Tang Jing Chang, *et al.*, *Chinese Science Bulletin*, **38**(1993), 1081(in Chinese).
- [8] R. D. Diehl, R. McGrath, *Surface Science Report*, **23**(1996), 43.
- [9] J. J. Weimer, E. Umbach, D. Menzel, *Surf. Sci.*, **155**(1985), 132.
- [10] P. Kaukasoina, M. Lindroos, P. Hu, D. A. King and C. J. Barnes, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 17063.

NEXAFS INVESTIGATION OF $c(2 \times 2) - (K + CO)$ COADSORPTION ON $Co\{10\bar{1}0\}$ SURFACE*

WANG LEI TANG JING-CHANG

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(State Key Laboratory For Silicon Material Science, Hangzhou 310027)

(Received 25 December 1997; revised manuscript received 2 March 1998)

ABSTRACT

Theoretical studies of oxygen 1s NEXAFS of $c(2 \times 2) - (K + CO)$ adsorption on $Co\{10\bar{1}0\}$ surface have been performed by the multiple-scattering cluster method(MSC). The results show that the bond-length of adsorbed CO molecule is longer than that of the gas-phase one by about 0.01 nm . The comparison between the calculated spectra and the experimental data demonstrates that a new weak π -like structure appears on the right of the original π resonance. This structure comes from the indirect interaction to CO molecule due to K atoms and the substrate.

PACC: 7870D; 6820

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19474043).