

C_2H_2 、 C_2H_4 与 K 在 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面上 共吸附的 UPS 研究*

张建华 吴 悦 庄友谊 张寒洁 汪 健 李海洋 何丕模 鲍世宁

(浙江大学物理系 杭州 310027)

刘凤琴 奎热西·易卜拉欣 钱海杰

(中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室 北京 100039)

(2000 年 8 月 25 日收到 2000 年 10 月 22 日收到修改稿)

利用紫外光电子谱(UPS)对乙炔(C_2H_4)和乙炔(C_2H_2)气体在 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面的吸附及与 K 的共吸附进行了研究.实验结果表明:当衬底温度超过 200 K,乙烯即发生脱氢反应后, σ_{CH} 和 σ_{CC} 能级均向高结合能方向移动.在室温下 σ_{CH} 和 σ_{CC} 能级位置与乙炔在 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面的吸附时的分子能级完全一致.乙烯发生脱氢反应后的主要产物为乙炔.衬底温度从 120 K 升到室温, $Ru(10\bar{1}0)$ 表面上乙炔的 σ_{CH} 和 σ_{CC} 能级均未发现变化.室温下乙炔仍然可以在 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面以分子状态稳定吸附.在有 K 的 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面上,室温时 σ_{CC} 谱峰几乎消失.碱金属 K 的存在促进了乙炔的分解.

关键词:乙烯,乙炔,钾, $Ru(10\bar{1}0)$ 表面

PACC: 8265, 6830, 6845

1 引 言

乙炔(C_2H_4)、乙炔(C_2H_2)等碳氢化合物都是重要的化工原料,在化学合成、能源工业领域有广泛的应用.同时对乙烯、乙炔等碳氢化合物小分子在过渡金属表面吸附的研究可以得到有关吸附结构和吸附电子态等方面的多种信息,在基础研究领域具有重要的意义^[1-8].近年来各种具有表面灵敏度的谱仪(包括低能电子衍射(LEED),紫外光电子谱(UPS),热脱附谱(TDS),X 射线电子能谱(XPS)等)曾经被广泛用来研究乙烯、乙炔等碳氢化合物小分子在 Pt, Pd, Ni, Cu 等过渡金属表面的化学吸附及共吸附状态^[9-18].低温下(100—200 K)乙烯和乙炔在大多数过渡金属表面以分子吸附态存在,当吸附温度在 200—230 K 时,乙烯通常会发生脱氢反应生成其他反应产物并吸附于表面,分子构型和吸附取向会发生改变.同时反应时生成的氢会吸附在表面.当吸附温度超过 300 K 时,吸附物将会发生进一步的脱氢作用,并且随着温度的升高吸附的氢完全脱附使表

面只留 C—C 键.在更高的温度下, C—C 键完全断裂使表面只有残留的碳^[1-3].

金属 Ru 是一种重要的催化材料,但有关乙烯、乙炔在 Ru 表面吸附的研究文献报道很少,在 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面的吸附研究尚未见报道. $Ru(10\bar{1}0)$ 表面是一个二度对称的低对称性表面,有利于研究吸附分子取向和分子轨道关于衬底的对称性.我们曾经用 TDS 等手段研究了乙烯、乙炔在 $Ru(10\bar{1}0)$ 上的吸附与分解^[19,20].与在 $Ni(111)$ 表面上一样, C_2H_4 可以在 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面上以分子状态稳定吸附,在 200 K 以上 C_2H_4 则发生了脱氢分解反应. C_2H_4 在 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面上分解的主要产物也是 C_2H_2 .本实验通过分析乙烯、乙炔在 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面上吸附的 UPS 实验结果,研究乙烯、乙炔在 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面不同的吸附态.研究碱金属 K 的存在对乙烯、乙炔吸附态的影响.了解碱金属在 $Ru(10\bar{1}0)$ 上的助催化作用.

2 实 验

本实验是在北京同步辐射装置(BSRF)的角分

* 国家自然科学基金(批准号:19874053)、浙江省自然科学基金(批准号:198022)和国家高技术“863”计划惯性约束聚变技术主题资助的课题.

辨电子能谱仪上进行的,谱仪的球偏转分析器(SDA)能在分析室内转动,光束线的线偏振度为80%,谱仪的电子能量分辨率为100 meV,接受角范围为 $\pm 5^\circ$.超高真空由涡轮分子泵和离子泵组成的抽气系统实现,本底真空度优于 2.0×10^{-8} Pa.

实验时所使用的样品为圆形的Ru单晶,直径8 mm,厚度2 mm.在制备室内,用电子束轰击样品的背面进行加热,样品经过剥离和1500 K退火的多次循环处理,其清洁有序度经过俄歇电子能谱(AES)和LEED的检测.

高纯的乙烯、乙炔气体经微漏阀门进入分析室,暴露量由超高真空计测量,以Langmuir为单位(1.33×10^{-4} Pa·s = 1 L).K源(SAES)使用前在分析室经过充分除气,K的覆盖度由衬底的功函数改变决定.

3 结果与讨论

图1中实线为在清洁Ru(10 $\bar{1}0$)表面低温(160 K)下乙烯的暴露量分别为0 L,0.5 L,2.5 L时的UPS,光子能量为21.8 eV的p型偏振光沿与表面法向成45°角的方向入射,能量分析器在表面法向接收出射光电子,入射与出射方向所组成的平面垂直于样品表面并且与表面0001晶向平行.从谱图中可以看出,在低温(160 K)下随着乙烯的暴露量的增加,在费米能级以下6.5 eV和9.0 eV处的谱峰逐渐增大,而谱峰的位置并不随乙烯的暴露量的增加而变化.这两个谱峰分别对应于乙烯分子的 σ_{CH} 和 σ_{CC} 能级.费米能级4.5 eV以内的谱峰是与过渡金属的d电子有关,低结合能的乙烯分子 π 轨道能级也位于这一能量范围内, π 电子由于与金属d电子能量接近,易于与过渡金属中活泼的d电子发生相互作用而改变d电子的谱峰,事实上低温时乙烯在金属表面的化学吸附成键就是金属的d电子和乙烯的 π 电子成键,即通常的 π -d成键模式.从图1可以看到,当衬底温度升高至室温后,费米能级以下6.5 eV和9.0 eV处的谱峰分别移至上7.0 eV和9.2 eV.图1中虚线为在清洁Ru(10 $\bar{1}0$)表面低温(160 K)下乙炔的暴露量为5 L时相同实验条件下的UPS谱.对比乙炔在Ru(10 $\bar{1}0$)表面的结果,乙烯脱氢后其对应 σ_{CH} 和 σ_{CC} 能级的谱峰位置与乙炔分子在清洁Ru表面的UPS谱完全相同.这个结果正好符合先前由TDS得到的结论:乙烯在Ru(10 $\bar{1}0$)表面上分解的主要产物是乙炔.随着衬底温度升高,费米能级以下

4.5 eV处的谱峰也发生明显的变化,该能量位置上谱峰的变化反映了乙烯分子在脱氢后,其价电子轨道及与衬底金属d电子相互作用的改变.

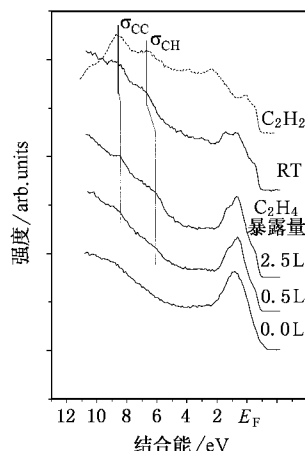


图1 实线为在清洁Ru(10 $\bar{1}0$)表面低温(160 K)下乙烯的暴露量分别为0 L,0.5 L,2.5 L时的UPS谱以及暴露2.5 L乙烯样品温度由160 K上升到室温的UPS谱.入射光为光子能量21.8 eV的p型偏振光,入射平面沿表面0001晶向,入射角45°,能量分析器在表面法向接收出射光电子.虚线为在清洁Ru(10 $\bar{1}0$)表面低温(160 K)下乙炔的暴露量为5 L时相同实验条件下的UPS谱

图2为乙炔在清洁Ru(10 $\bar{1}0$)表面上吸附的UPS谱.光子能量为21.8 eV的p型偏振光沿与表面法向成60°角的方向入射,能量分析器在表面法向接收出射电子,入射与出射方向所组成的平面垂直于样品表面并且与表面0001晶向平行.实线所示的是在低温(160 K)下乙炔暴露量为0.0 L,1.0 L,2.0 L,5.0 L的谱线.从谱图中可以看出,在费米能级以下7.0 eV和9.2 eV处存在分别对应于乙炔分子的 σ_{CH} 和 σ_{CC} 能级的两个谱峰,随着乙炔的暴露量的增加,两个谱峰逐渐增大,而谱峰的位置(包括费米能级以下4.5 eV处与金属d电子有关的谱峰)并不随乙炔的暴露量的增加而变化.与乙烯分子在Ru(10 $\bar{1}0$)表面上吸附不同,当衬底温度升高至室温后,对应于乙炔分子的 σ_{CH} 和 σ_{CC} 能级的谱峰及费米能级4.5 eV以内的谱峰的位置和大小基本上都没有发生改变(图2中虚线所示),反映了乙炔在Ru(10 $\bar{1}0$)表面上的吸附是稳定的.随衬底温度的升高,乙炔分子吸附状态不变,与衬底的相互作用也没有变化.

图3给出了乙炔在清洁Ru(10 $\bar{1}0$)表面上吸附及与金属K共吸附的UPS谱,其出入射方向与图2相同.谱线a在低温(160 K)下清洁Ru(10 $\bar{1}0$)表面上乙炔暴露量为5 L的谱线,在低温(160 K)下在Ru(10 $\bar{1}0$)

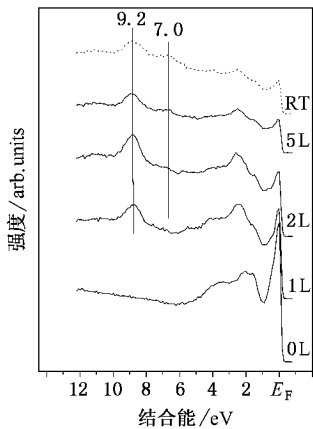


图2 乙炔在清洁 $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ 表面上吸附的 UPS 谱 入射光是光子能量为 21.8 eV 的 p 型偏振光,入射平面沿表面 0001 晶向,入射角 60° ,能量分析器在表面法向接收出射电子.实线为在低温下 (160 K)乙炔暴露量分别为 0.0 L,1.0 L,2.0 L,5.0 L 的谱线.虚线为暴露 5.0 L 的乙炔后样品温度由 160 K 上升到室温的 UPS 谱

表面上覆盖了 0.25 mL 碱金属 K 的谱图见图 3 中虚线所示;谱线 *b* 为在低温(160 K)下 5 L 乙炔暴露在 K 覆盖度 0.25 mL 的 $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ 表面上的谱;谱线 *c* 为实验条件与谱线 *b* 相同,衬底温度由 160 K 升至室温的谱.从图中虚线谱线可以看出,费米能级以下 4.5 eV 以内与金属 d 电子有关的谱峰也发生了很大的改变,由于碱金属的存在改变了衬底的电子态特性,同时也改变了衬底与乙炔分子的相互作用.由于碱金属的存在,强烈的电子反施使得乙炔分子的 σ_{CH} 能级随乙炔的暴露量增加而向高结合能方向移动,谱线 *a* 中在费米能级以下 7.0 eV 处的谱峰分别移到 7.2 eV(谱线 *b*)和 7.8 eV(谱线 *c*).谱线 *a* 和 *b* 中均能观察到在费米能级以下 9.2 eV 处的谱峰,在衬底温度升至室温后,该谱峰明显变小(见谱线 *c*).9.2 eV 处的谱峰反映的是乙炔分子的 σ_{CC} 能

级.衬底上碱金属的存在的条件下,随着衬底温度的升高,该谱峰强度的减弱正是反映了乙炔分子 C—C 键的断裂.

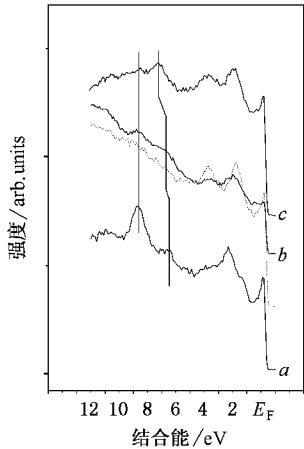


图3 乙炔在清洁 $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ 表面上吸附及与金属 K 共吸附的 UPS 谱 入射光是光子能量为 21.8 eV 的 p 型偏振光,入射平面沿表面 0001 晶向,入射角 60° ,能量分析器在表面法向接收出射电子.谱线 *a* 为在低温(160 K)下清洁 $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ 表面上乙炔暴露量为 5L 的谱线,在低温(160K)下在 $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ 表面上覆盖了 0.25mL 碱金属 K 的谱图见图 3 中虚线所示;谱线 *b* 为在低温(160K)下 5L 乙炔暴露在 K 覆盖度 0.25mL $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ 表面上的谱;谱线 *c* 为实验条件与谱线 *b* 相同,衬底温度由 160K 升到室温的谱

从以上结果可以看出,与在 $\text{Ni}(111)$ 面相似,乙炔分子吸附 $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ 表面上后,随着衬底温度的升高,乙炔分子就将脱氢变为乙炔分子,而乙炔分子吸附 $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ 表面上是非常稳定的,其分子轨道在温度升至室温仍无变化. $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ 表面上覆盖了 0.25 mL 碱金属 K 后,碱金属的存在改变了衬底的电子态特性,同时也改变了衬底与乙炔分子的相互作用,碱金属的存在促进了乙炔分子 C—C 键的断裂.

[1] L.L. Kesmodels, L. Hubois, G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, **70** (1979) 2180.

[2] A. Gavezotti, M. Simonetta, *Surf. Sci.*, **99** (1980) 453.

[3] S. Bao, Ph. Hofmann, K. M. Schindler, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, C. Casado, M. C. Asensio, *J. Phys. Condens. Matter.*, **6** (1994) 193.

[4] L. Hammer, T. Hertlein, Muller, *Surf. Sci.*, **178** (1986) 693.

[5] Mark R. Albert, Larry G. Sneddon, *Surf. Sci.*, **120** (1982) 19.

[6] R. R. Rye, C. M. Greenlief, D. W. Goodman, E. L. Hardegree, J. M. White, *Surf. Sci.*, **203** (1988) 101.

[7] F. Bourmel, C. Laffon, Ph. Parent, G. Tourillo, *Surf. Sci.*, **350** (1996) 60.

[8] A. Cassuto, S. Schmidt, Mane Mane, *Surf. Sci.*, **284** (1993) 273.

[9] J. E. Demuth, *Surf. Sci.*, **80** (1979) 367.

[11] J. E. Demuth, *Surf. Sci.*, **76** (1978) 1603.

[12] J. E. Demuth, D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.*, **32** (1974) 1123.

[13] L. L. Kesmodels, R. C. Stair, R. C. Baetzold, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.*, **36** (1976) 1314.

[14] P. C. Stair, G. A. Somorjai, *Chem. Phys. Letters*, **41** (1976) 3911.

[15] J. E. Demuth, *Chem. Phys. Letters*, **45** (1977) 12.

[16] H. Ibach, H. Hopster, B. Sexton, *Appl. Phys.*, **14** (1977) 21.

[17] H. Ibach, H. Hopster, B. Sexton, *Appl. Surf. Sci.*, **1** (1977) 1.

[18] H. Ibach, S. Lehwald, *J. Vacuum Sci. Technol.*, **15** (1978) 47.

[19] You-yi Zhuang ,Yue Wu ,Jian-hua Zhang ,Han-jie Zhang ,Hai-yang Li ,Pi-mo He ,Shi-ning Bao , *Acta Physica Sinica* ,**49**(2000) ,2105 (in Chinese) [庄友谊、吴悦、张建华、张寒洁、李海洋、何丕模、鲍世宁 ,*物理学报* ,**49**(2000) ,2105].

[20] Jian-hua Zhang , Yue Wu , You-yi Zhuang , Han-jie Zhang , Jian Wang , Hai-yang Li , Pi-mo He , Shi-ning Bao , *Chinese Journal of Chemical Physics* ,**13**(2000) (in Chinese) [张建华、吴悦、庄友谊、张寒洁、汪健、李海洋、何丕模、鲍世宁 ,*化学物理学报* ,**13**(2000)].

THE UPS STUDY OF ETHYLENE AND ACETYLENE
CO-ADSORPTION WITH K ON Ru(10 $\bar{1}0$) SURFACE *

ZHANG JIAN-HUA WU YUE ZUANG YOU-YI ZHANG HAN-JIE WANG JIAN LI HAI-YANG HE PI-MO BAO SHI-NING
(Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 ,China)
LIU FENG-QIN Y. KUIREXI QIAN HAI-JIE
(Laboratory for Synchrotron Radiation ,Institute of High Energy Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Beijing ,100039 ,China)
(Received 25 August 2000 ; revised manuscript received 22 October 2000)

ABSTRACT

The ethylene (C₂H₄) and acetylene (C₂H₂) co-adsorbed with K on Ru(10 $\bar{1}0$) surface has been studied by using ultraviolet spectroscopy (UPS). The results show that ethylene (C₂H₄) is absorbed in molecular state on Ru(10 $\bar{1}0$) surface stably below 200 K. The dehydrogenated of ethylene occurs at 200 K. The main product of the dehydrogenation of the absorbed ethylene (C₂H₄) is the acetylene (C₂H₂). After the dehydrogenation of the absorbed ethylene (C₂H₄), the binding energies of σ_{CC} and σ_{CH} bonds have an increase of 0.2 eV and 0.5 eV respectively. The acetylene is absorbed in molecular state on Ru(10 $\bar{1}0$) surface stably at room temperature. On a K pre-covered surface, the σ_{CC} peak disappears at room temperature. The element K promotes the dissociation of acetylene on Ru(10 $\bar{1}0$) surface.

Keywords : ethylene , acetylene , K , Ru(10 $\bar{1}0$) surface
PACC : 8265 , 6830 , 6845

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874053) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province , China (Grant No. 198022).