

SO₂/Ni(111) 吸附系统局域结构的多重散射 团簇理论研究*

曹 松 唐景昌 汪 雷 朱 萍

(浙江大学物理系和硅材料科学国家重点实验室 杭州 310027)

(2001 年 1 月 14 日收到, 2001 年 3 月 5 日收到修改稿)

用多重散射团簇方法对 SO₂/Ni(111) 吸附系统的 S 原子 1s 近边 X 射线吸收精细结构进行了详细的计算和分析, 求得吸附系统的局域结构。研究结果证实了 SO₂ 分子在 Ni(111) 表面是平铺吸附的, 其最佳吸附位为 fcc 三度芯位。吸附分子的 S—O 键长比气体状态时增长了 (0.007 ± 0.002) nm, 分子键角 ∠OSO 减小了 10°, SO₂ 距衬底的吸附高度为 (0.20 ± 0.02) nm。理论计算与两组实验结果进行了直接比较。

关键词: 局域吸附结构, X 射线吸收精细结构, 吸附系统 SO₂/Ni(111), 多重散射团簇方法

PACC: 6820

1 引 言

二氧化硫 (SO₂) 是空气污染的主要成分, 也是形成酸雨的根源, 因而研究 SO₂ 在过渡金属表面的吸附系统在环境保护方面有非常重要的意义。对于 SO₂ 在过渡金属表面的吸附系统已有了很多研究^[1-5]。由于 SO₂ 具有比一氧化碳 (CO) 更强的 π 键可以接受电子, 因此其吸附在不同金属表面呈现出许多奇异的特点。Yokoyama 等^[1]通过对 SO₂ 在 Ni 的三个低指数面的广延 X 射线吸收精细结构 (SEXAFS) 和近边 X 射线吸收精细结构 (NEXAFS) 的研究, 得出 SO₂ 平铺吸附结构的结论, Yokoyama 等将产生这种吸附结构的根源归于 SO₂ 的 π^* 轨道有较强接受电子的能力, 并认为当 SO₂ 吸附在 Ni 的三个低指数面时, SO₂ 的 π^* 轨道与 Ni 表面原子成键, 他们认为 S 原子吸附在 Ni—Ni 桥位上。其后, Jackson 等^[2]重复了 SO₂/Ni(111) 吸附体系的 NEXAFS 实验, 测得的实验 NEXAFS 谱与 Yokoyama 的十分相似, 再一次确证了平铺吸附结构。他们又通过法向入射 X 射线驻波方法 (NIXSW) 分析了 SO₂ 吸附结构, 认为 SO₂ 吸附在 Ni(111) 的两种三度芯位 (fcc 和 hcp) 的邻近, 这一点和 Yokoyama 等人结论不同。此外,

Jackson 等也指出当 SO₂ 吸附在 Ni(111) 表面时, S 原子和两个 O 原子同时参与成键, 这种成键方法是在以往 SO₂ 吸附体系中从没发现过的。因而研究 SO₂ 分子在 Ni(111) 表面吸附的局域结构在理论和技术应用两方面都具有重要的意义。

NEXAFS 谱指从 K 边到其上 50eV 之间 X 射线被样品原子芯态电子的吸收能谱, 这一能量范围的吸收谱隐含了大量的原子结构和电子态信息, 因而通过对 NEXAFS 谱的理论分析, 可以得到吸附分子取向、吸附位置及键长、键角的信息。NEXAFS 谱的理论分析非常复杂, 必须考虑中间光电子和周围原子之间的多重散射。我们研究组已成功通过多重散射团簇 (Multiple-Scattering Cluster, MSC) 方法分析多种吸附体系, 得到了许多结构信息^[6-11]。对于 SO₂ 在过渡金属表面吸附的 NEXAFS 理论研究, 除了我们已研究过的 SO₂ 在 Ag(110) 和 Cu(100) 表面吸附外^[10, 11], 至今尚未见其他研究组关于这课题的 NEXAFS 理论计算的报道。因此对 SO₂/Ni(111) 吸附体系的 NEXAFS 谱作理论分析, 澄清该系统两个实验研究结果之间的矛盾, 明确提出吸附的 SO₂ 局域结构是十分必要的, 本文对这一系统的原子结构和空态电子结构作了深入的理论研究, 揭示了这个系统 NEXAFS 谱各峰的物理起源。

* 国家自然科学基金 (批准号: 19974036) 资助的课题。

2 NEXAFS 物理机制和 MSC 方法

在 NEXAFS 过程中, X 射线激发样品某原子的芯态电子, 被激发的芯态电子脱离吸收中心成为中间光电子, 受到周围原子的多重散射而暂处在各个未填充的束缚态上(π^* 和 σ^* 空态)或者形状共振态上, 最后这些中间光电子跃回芯能级与空穴复合而将能量转移给暂时位居这些能级上的其他电子, 这些电子从固体中逸出导致 Auger 电子发射或者发射荧光从而释放出能量。如果 X 光子能量足够大, 中间光电子可直接进入连续能态, 成为光电子发射(photoemission), 所以 NEXAFS 与光电发射有相似物理机理, 这个过程可通过图 1 描述。由于 Auger 电子发射概率与 X 射线被吸收的概率成正比, 而前者

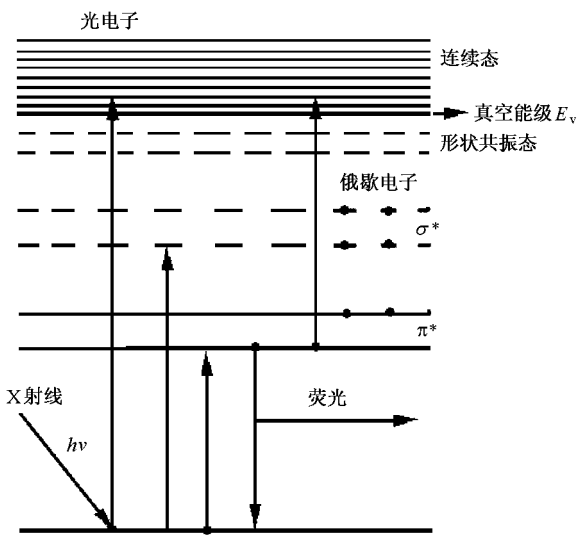


图 1 近边 X 射线吸收精细结构的物理机制的示意图

又正比于中间光电子的激发概率, 因而可以通过描述中间光电子运动的多重散射理论来计算 NEXAFS 谱。为此, 我们使用建立在单电子近似多重散射理论基础上的—种修正原子团簇方法(即所谓 MSC 方法, 见文献 [6, 7, 9]), 并考虑光子电场比较弱, 只需计及光子-电子相互作用的一阶贡献, 于是中间光电子波函数 $\Phi(\mathbf{R})$ 可以用 Green 函数表示为

$$\Phi(\mathbf{R}) = \int \alpha(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left[-\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1)$$

其中 $\varphi_i(\mathbf{r})$ 为初态, $\mathbf{A}$ 为 X 射线的矢势, $\mathbf{P}$ 为电子动量算符, 利用 Green 函数的展开式, $\Phi(\mathbf{R})$ 可以写成两部分

$$\Phi(\mathbf{R}) = \Phi_D(\mathbf{R}) + \Phi_S(\mathbf{R}), \quad (2)$$

式中 $\Phi_D(\mathbf{R})$ 是直接发射光电子波函数, $\Phi_S(\mathbf{R})$ 是光电子多重散射波函数, 它们的具体表示式由文献 [7] 给出。

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

$$\alpha(\mathbf{R}) = c |\Phi(\mathbf{R})|^2 = c |\Phi_D(\mathbf{R}) + \Phi_S(\mathbf{R})|^2, \quad (3)$$

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

$$\sigma = \int \alpha(\mathbf{R}) d\Omega = c \int |\Phi(\mathbf{R})|^2 d\Omega. \quad (4)$$

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

$$\chi = (\sigma - \sigma_0) / \sigma_0, \quad \sigma_0 = c \int |\Phi_D|^2 d\Omega, \quad (5)$$

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。

在 NEXAFS 过程中, 由于 X 射线激发产生的中间光电子与周围原子作用有很强的局域性, 因此在处理中间光电子的多重散射效应时, 只需考虑以吸收原子为中心的 3—4 个原子层的原子团簇。图 2 是本文计算所选取的原子团簇的俯视图。选定合适

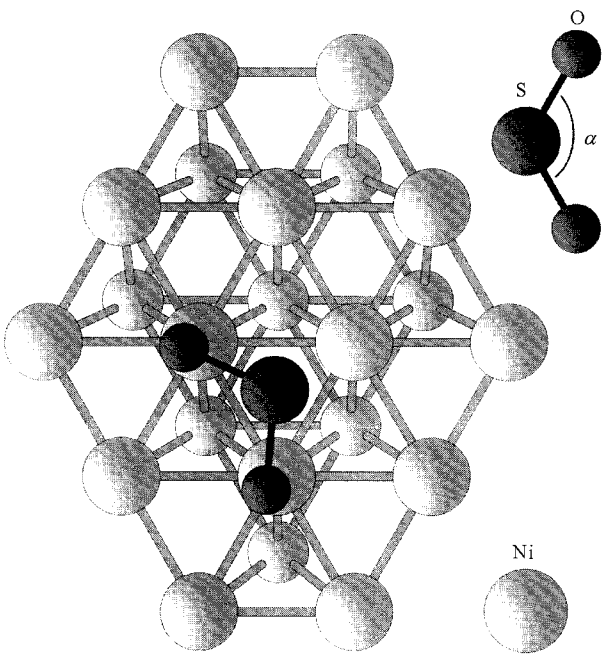


图 2 SO₂ 吸附于 fcc 三度芯位的吸附结构俯视图

的原子团簇后,多重散射理论计算的关键是要求一组能准确反映团簇中各原子对电子散射的相移,我们采用自洽场 $X\alpha$ 方法计算原子相移。许多研究表明^[6-11]这样求得相移所给出的表面结构具有很高的精确度。

3 结果和讨论

首先,我们计算了 SO_2 分子中硫原子的 K 边 NEXAFS 谱,计算中取 SO_2 分子平面与 X 射线入射平面垂直,分子键角为 120° , $\text{S}-\text{O}$ 键长为 0.143nm (SO_2 分子的公认值),计算结果与气态 SO_2 分子的 NEXAFS 实验谱^[12]的比较见图 3(a)。结果表明,这些结构参数计算出的 NEXAFS 谱和气态 SO_2 实验谱相当吻合。 X 射线入射角为 45° 时对应分子的无序

取向,谱中的 π^* 峰和 σ^* 峰的峰位与实验的一一对应,显示 MSC 方法在计算 SO_2 分子 NEXAFS 谱时具有很高的精确性。 X 射线掠射时主要激发 π^* 峰,法向入射时只激发 σ^* 峰,这体现了 π^* 峰和 σ^* 峰的偶极跃迁特征^[13]。此外,在里德堡(Redberg)能级之外,计算和实验谱都存在一宽峰 A,它的强度和入射角的关系显示出类 σ^* 峰的特征,通常称为“形状共振峰”。Yokoyama 等人^[1]测量了 $\text{SO}_2/\text{Ni}(111)$ 吸附系统的硫原子的 K 边 NEXAFS 谱(见图 3(b))。实验谱中, X 射线掠射时, π^* 峰很强, σ^* 峰很弱, 90° 时, π^* 峰消失, σ^* 峰很强,根据偶极跃迁法则,可判断 SO_2 分子平铺于 $\text{Ni}(111)$ 表面。我们从实验所给出的平铺结构出发,利用 MSC 方法对于平铺 SO_2 分子的各种吸附模型作了全优化的 NEXAFS 谱计算,最

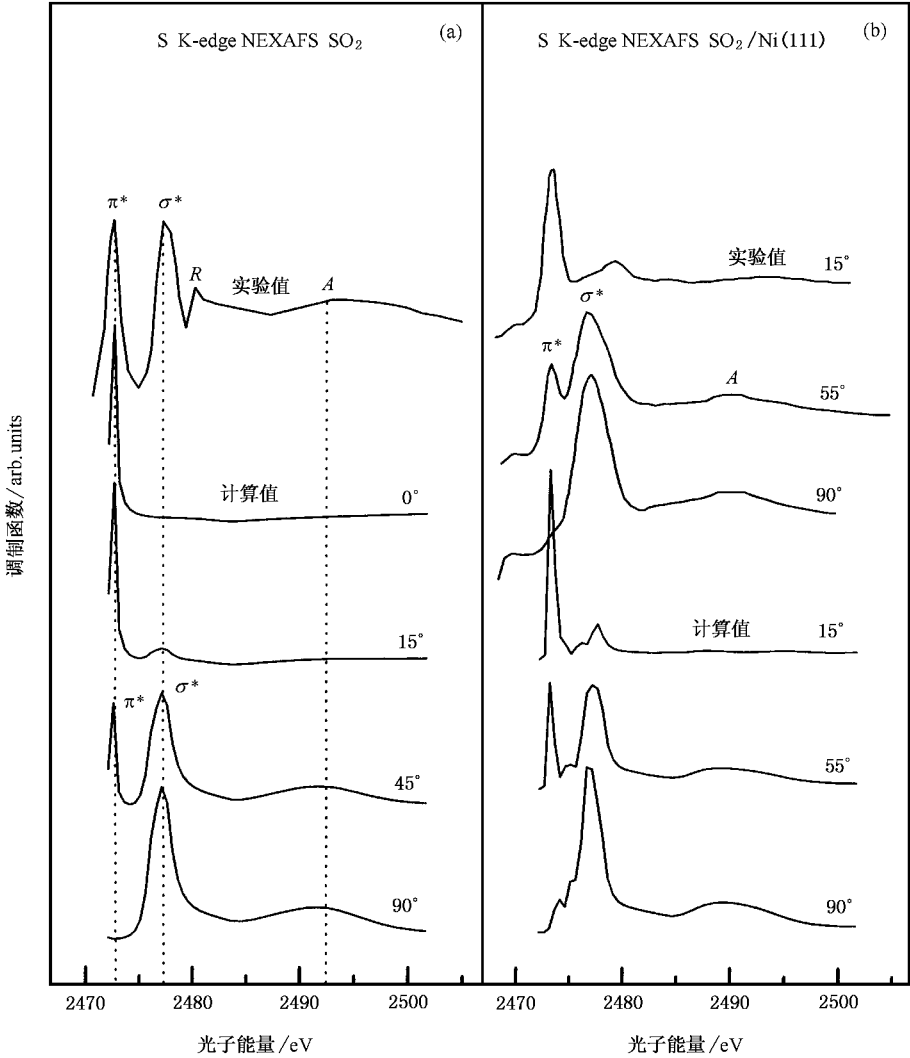


图 3 (a)不同入射角的 SO_2 分子 $S\ 1s$ NEXAFS 计算谱与气态 SO_2 分子实验谱比较 (b) $\text{SO}_2/\text{Ni}(111)$ 的吸附体系 $S\ 1s$ NEXAFS 计算谱和实验谱比较(实验 NEXAFS 谱分别引自文献 [12] 和 [1])

后得出 S 原子吸附在 fcc 三度芯位 ,两个 O 原子对称分布(见图 2),吸附高度 h 为 0.20nm ,S—O 键长 L_{S-O} 为 0.150nm , $\angle OSO$ 键角(α)为 110°,计算谱与实验谱的比较如图 3(b)所示。将图 3(a)中 15°入射时 SO₂ 分子中硫原子的 K 边 NEXAFS 计算谱和图 3(b)中 SO₂/Ni(111) 吸附体系相应计算谱作比较 ,可以发现吸附后的 σ^* 峰强度明显加强 ,说明 SO₂ 分子与 Ni 衬底存在相互作用 ,衬底电荷向吸附分子反施使 σ^* 峰明显增强 ,过渡金属表面原子对吸附分子电荷反施发生在很多吸附系统中^[9,10]。

我们在上述结构模型基础上 ,分别改变各个结构参数进行格点优化计算 ,以得到吸附结构的精细

值 ,同时可考察不同结构参数下 ,谱峰的变化特征 ,以了解各共振峰的物理起源。图 4 中 ,其他参数不变 ,计算了 15°和 55°入射角下的不同吸附高度(h)的 NEXAFS 谱 ,90°入射的 NEXAFS 谱对 h 的变化不敏感 ,这里没有讨论。与实验谱比较 ,吸附高度 $h = 0.23$ nm 时 ,掠射时的 π^* 峰强度与实验不符。而当 $h = 0.18$ nm 时 ,大角度入射的 π^* 峰前出现一个边前结构 ,因而判定吸附高度为 (0.20 ± 0.02) nm。对图 4 的仔细分析 ,发现吸附高度增加时 , σ^* 峰左移 ,进一步说明 SO₂ 分子与 Ni 衬底之间存在密切的相互作用。

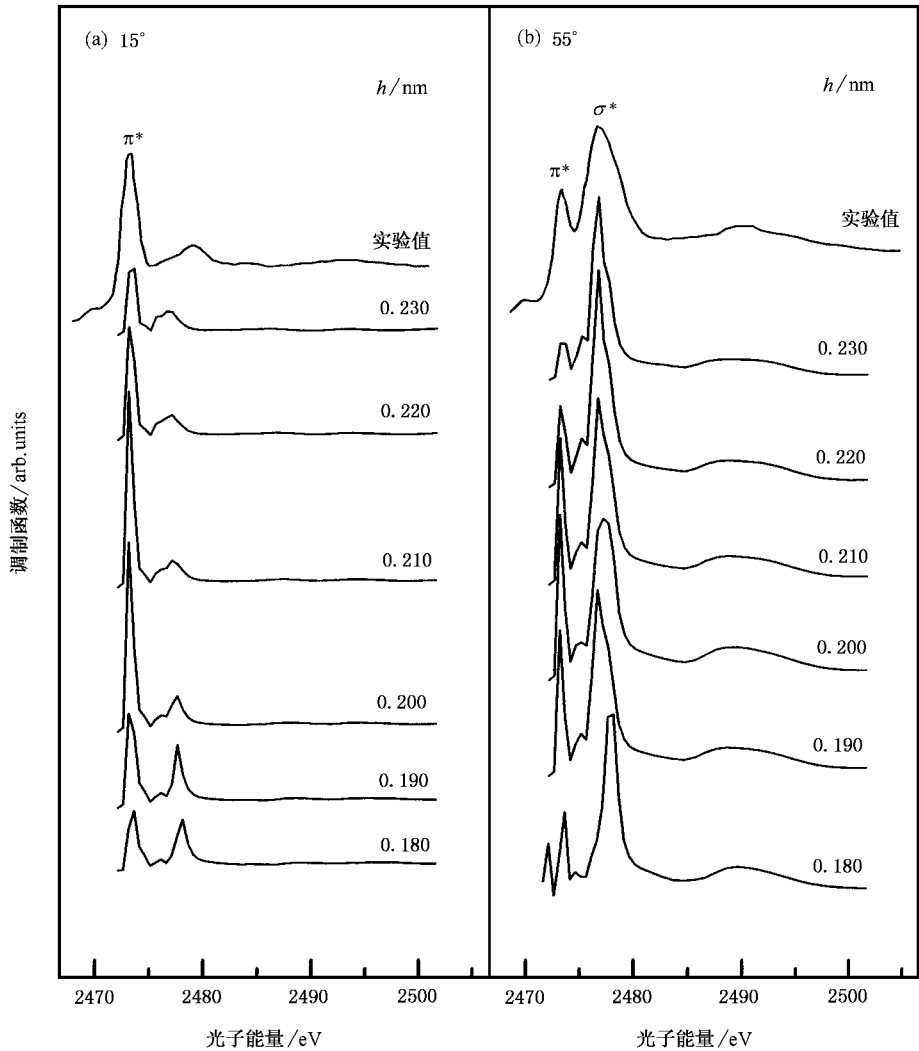


图 4 不同吸附高度的 S 原子 K 边 NEXAFS 计算谱和实验谱的比较 (a)X 射线入射角 15°(b)55°

图 5 给出了 55°和 90°入射时不同键长的计算谱 ,S—O 键长从 0.142nm 变到 0.160nm ,其他参数不变。当键长增加时 ,对峰 A 的直接观察不难发现它

对键长依赖表现出明显的形状共振特点 ,即键长增大 ,A 峰向低能端移动 ,因此可根据此峰的位置来决定 S—O 键长。 $L_{S-O} = 0.150$ nm 时 ,峰 A 位置与实验

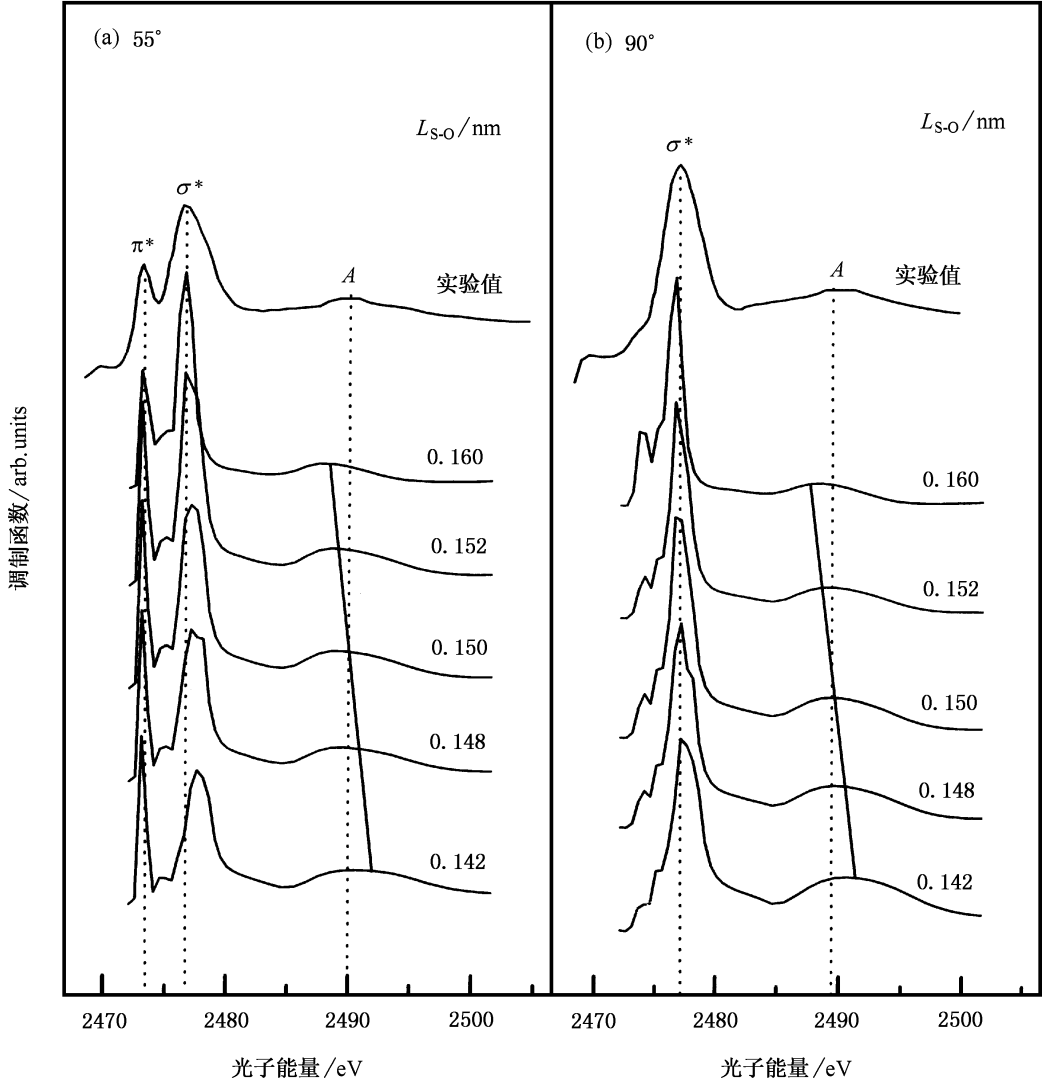


图 5 不同 S—O 键长的 S 原子 K 边 NEXAFS 计算谱和实验谱的比较 (a) X 射线入射角 55° (b) 90°

符合得最好,考虑到 A 峰比较宽,分析时存在一定的误差,我们认为 S—O 的键长为 (0.150 ± 0.002) nm,比气态 SO₂ 分子键长增加了 (0.007 ± 0.002) nm,这和文献 [1, 2] 的实验结果非常相符。

气态 SO₂ 的 σ^* 峰是由 S 原子的芯态电子跃迁到两个非常靠近的反键态 a_1^* 与 b_2^* 所致^[12]。图 3 给出的吸附体系的 σ^* 峰比气态 SO₂ 的 σ^* 峰宽,说明吸附后两个反键空轨道 a_1^* 和 b_2^* 的间隔增大导致 σ^* 峰的展宽。图 6 计算了不同键角下的 NEXAFS 谱,其余参数不变。 $\angle$ OSO 键角减小,可以看到 σ^* 峰变宽,当减至 100° 时,由于 a_1^* 与 b_2^* 峰分得太开,导致 σ^* 峰的分裂,分裂出两峰位置间隔比 Yokoyama 等人实验^[1]观察到 σ^* 峰半宽度还要大,因而与实验不符。键角为 120° 时 σ^* 峰又太窄, a_1^* 与 b_2^* 峰靠得

太近,与实验也不符。因此我们认为吸附在 N(111) 的 SO₂ 的 $\angle$ OSO 键角为 $110^\circ \pm 10^\circ$,支持了文献 [2] 的分析结果。

最后,对各种吸附位置进行比较。我们计算了 SO₂ 吸附在桥位、顶位、hcp 三度芯位和 fcc 三度芯位各种可能的高对称性吸附模型的 S1s 的 NEXAFS 谱,发现图 2 所示的 fcc 三度芯位吸附是最佳的吸附位,其余位置的吸附与实验都不符。图 7 选取各结构参数已优化后四种典型的模型计算谱进行分析。模型 a 是 Yokoyama 等人^[1]给出的吸附结构,与实验比较 π^* 峰太弱, σ^* 峰分裂,模型 b 和 c 分别是顶位和 hcp 三度芯位,它们的计算谱中的 σ^* 峰分裂,与实验谱不符,模型 d 是最佳的吸附位,计算谱与实验谱相当吻合。我们的结果与文献 [1] 不同,我们认

为 SO₂ 吸附在 fcc 三度芯位,这与文献 [2] 中两种可能的三度芯位中的一种接近。

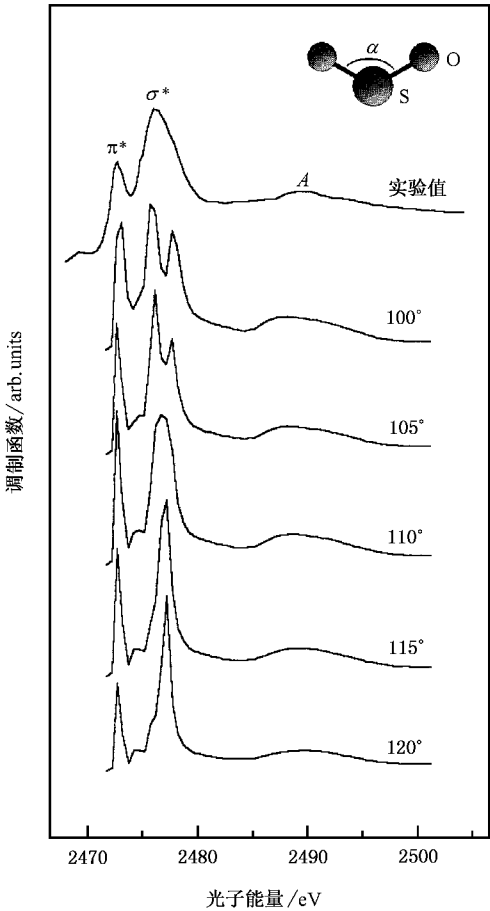


图 6 不同键角 $\angle$ OSO 的 S 原子 K 边 NEXAFS 计算谱和实验谱的比较 (X 射线入射角为 55°)

4 结 论

我们利用 MSC 方法分析了 SO₂/Ni(111) 吸附系统的 S 原子 K 边 NEXAFS 谱,将优化结果与实验谱线比较,得到以下结论:

1. SO₂ 分子平铺吸附在 Ni(111) 表面, S 原子吸

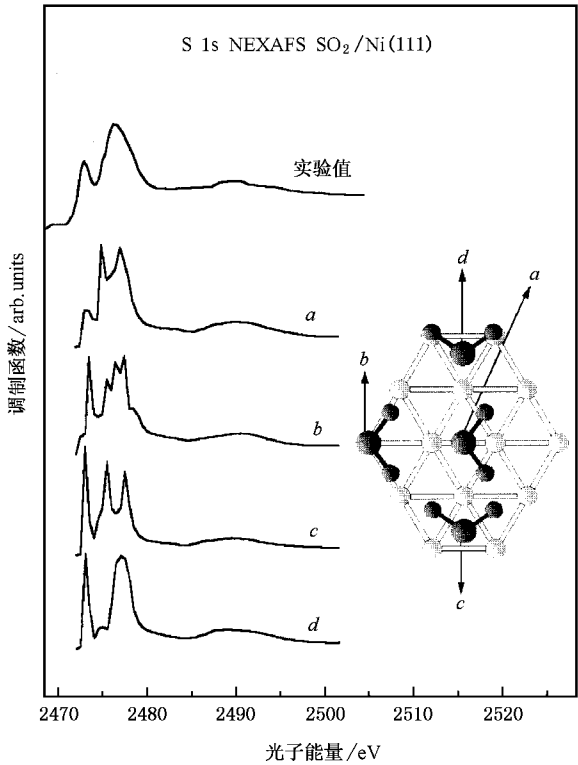


图 7 SO₂/Ni(111) 四种典型吸附模型的计算谱和实验谱的比较 (a) 桥位 (b) 顶位 (c) hcp 三度芯位 (d) fcc 三度芯位 (X 射线入射角为 55°)

附在 fcc 三度芯位,两个氧原子对称分布。

2. 由于 Ni 衬底对 SO₂ 的电荷反施使吸附分子与衬底产生相互作用,削弱了分子中 S 与 O 的作用,导致 SO₂ 分子的 S—O 键长比气态时伸长 $(0.007 \pm 0.002) \text{ nm}$, $\angle$ OSO 键角变小,处于 $(110^\circ \pm 10^\circ)$ 范围内。

3. 确定了 SO₂ 分子距衬底 Ni(111) 表面的垂直高度为 $(0.20 \pm 0.02) \text{ nm}$ 。

本工作的计算是在浙江大学理学院高性能计算机 origin2000 服务器下完成的,特此致谢。

[1] T. Yokoyama, S. Terada, S. Yagi *et al.*, *Surf. Sci.*, **324**(1995), 25.

[2] G. J. Jackson, J. Lüdecke, S. M. Driver *et al.*, *Surf. Sci.*, **389**(1997), 223.

[3] L. Wilde, M. Polcik, J. Haase, B. Brena *et al.*, *Surf. Sci.*, **405**(1998), 215.

[4] S. Terada, T. Yokoyama, M. Sakano *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **300**(1999), 645.

[5] S. Terada, T. Yokoyama, Y. Okamoto *et al.*, *Surf. Sci.*, **442**(1999), 141.

[6] J. C. Tang, X. S. Feng, J. F. Shen, T. Fujikawa, T. Okazawa, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 13018.

[7]

J. C. Tang , S. B. Fu , H. Ji , Y. B. Chen , *Science in China* , **A35** (1992) , 965 .

[8]

X. F. Hu , C. J. Chen , J. C. Tang , *Surf. Sci.* , **365** (1996) , 319 .

[9]

L. Wang , J. C. Tang , *Acta Physica Sinica* , **48** (1999) , 186 [in Chinese] 汪雷、唐景昌 *物理学报* **48** (1999) , 186] .

[10]

P. Zhu , J. C. Tang J. P. He , *Acta Physica Sinica* , **49** (2000) , 1633 (in Chinese) [朱萍、唐景昌、何江平 , *物理学报* , **49** (2000) , 1633] .

[11]

P. Zhu , J. C. Tang , J. P. He , *J. Phys. Chem.* , **B104** (2000) , 10597 .

[12]

S. Bodeur , J. M. Esteva , *Chem. Phys.* , **100** (1985) , 415 .

[13]

J. Stohr , *NEXAFS Spectroscopy* , Springer Series in Surface Science , Vol. 25 , edited by R. Gomer (Springer , Berlin , 1992) .

THE LOCAL ADSORPTION STRUCTURE OF SO₂/N(111) :THE
MULTIPLE-SCATTERING CLUSTER STUDIES^{*}

CAO SONG TANG JING-CHANG WANG LEI ZHU PING
(Department of Physics and State Key Laboratory for Silicon Material Science , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)
(Received 14 January 2001 ; revised manuscript received 5 March 2001)

ABSTRACT

The multiple-scattering cluster(MSC) method has been used to calculate the sulphur 1s near edge X-ray absorption fine structure of SO₂ adsorbed on the N(111). The local adsorption structure of SO₂/N(111) was determined by a direct comparison between MSC calculation and the experimental NEXAFS spectra. This study confirms the flat-lying structure and shows that the fcc three-fold hollow site is the most preferable adsorption site. It has been shown that the O—S intramolecular bond length is elongated by (0.007 ± 0.002)nm , ∠OSO bond angle is reduced by 10° after adsorption and the adsorption heiht is (0.20 ± 0.02)nm.

Keywords : local adsorption structure , near-edge X-ray absorption fine structure , SO₂/Ni(111) ,multiple-scattering cluster method
PACC : 6820

^{*} Project Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.19974036)