

# 用同步辐射光研究 CO 在 Cs/Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面的吸附\*

汪健\*\* 张寒洁 颜朝军 李海洋 鲍世宁 徐亚伯

(浙江大学物理系 杭州 310027)

刘凤琴 奎热西 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)

**摘要:** (CO+Cs)/Ru(10 $\bar{1}$ 0)共吸附的体系中,CO分子由于受Cs原子强烈影响,分子轨道发生重新杂化组合,CO分子原来在清洁Ru(10 $\bar{1}$ 0)表面上结合能位于7.5eV处相重叠的5 $\sigma$ 和1 $\pi$ 轨道对应谱峰分裂为两峰,结合能分别位于6.3和7.8eV处,其中6.3eV处的谱峰来自CO分子1 $\pi$ 轨道的一支,它显示出该分子轨道沿衬底<0001>晶向的镜面反对称性,CO分子1 $\pi$ 轨道的另一支和5 $\sigma$ 轨道在结合能7.8eV处相重叠。

**关键词:** 同步辐射; CO; Cs/Ru(10 $\bar{1}$ 0)表面

**中图分类号:** O647.3 **文献标识码:** A

## 1 引言

碱金属在许多催化反应中具有显著的助催作用。关于CO和碱金属在过渡金属表面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<sup>[1-4]</sup>。与CO和碱金属在Ru(0001)表面共吸附时一样<sup>[5-8]</sup>,我们曾经对CO在Cs/Ru(10 $\bar{1}$ 0)表面的吸附进行过HREELS的研究,结果发现CO分子在Cs/Ru(10 $\bar{1}$ 0)表面存在两种吸附态<sup>[9]</sup>。一种吸附态类似于在清洁Ru表面的吸附态,C-O伸缩振动频率较高,损失峰大约位于250meV处。另外一种吸附态的C-O伸缩振动频率比前者低,损失峰位于略低于200meV处,CO分子的这种低频吸附态源于CO分子和Cs原子之间的近程强相互作用。由于Cs原子和CO分子的近程强相互作用,CO分子的C-O键被大大减弱,因而出现低频吸附态。值得注意的是,C-O振动频率在200meV下的吸附态,不仅存在于CO/Cs/Ru(10 $\bar{1}$ 0)体系中,而且在其它多个共吸附体系中发现过这种低频吸附态。偏振的ARUPS实验结果发现CO在清洁Ru(0001)表面吸附的价态电子能谱和CO在有碱金属存在的共吸附体系的电子能谱有明显的差异,这种差异是由于共吸附体系中受到碱金属原子近程强相互作用的CO分子轨

\* 国家自然科学基金和浙江省自然科学基金资助项目。

\*\* 通讯联系人

收稿日期: 1999-04-16; 修回日期: 1999-09-13.

道的发生了重组<sup>[10, 11]</sup>。由于 Ru(0001) 表面上有 3 个完全等价的晶向, 很难获得更多的有关 CO 分子轨道的信息, 而 Ru(10 $\bar{1}0$ ) 表面是个二度对称表面, 通过偏振的 ARUPS 研究 CO 在 Cs/Ru(10 $\bar{1}0$ ) 表面上吸附的价态电子结构有望获得更多有意义的信息。下面阐述我们关于 (CO+Cs)/Ru(10 $\bar{1}0$ ) 共吸附体系的研究结果。

## 2 实验

本实验样品 Ru(10 $\bar{1}0$ ) 单晶为厚 2 mm、直径 8 mm 的圆片, 经过定向切割、机械和化学抛光后, 在超高真空条件下, 经过长时间氩离子溅射和高温退火 (1500 K) 循环处理后, 单晶样品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。

实验采用 SAES 的成品铯源, 在使用前经过充分的除气。铯的覆盖度定义为 Ru(10 $\bar{1}0$ ) 表面顶层 Cs 和 Ru 的原子数之比, 覆盖度通过测量 Cs(563 eV) 和 Ru(276 eV) 的 AES 信号强度并结合计算来确定。CO 气体 (纯度达 99.9%) 经过微漏阀导入分析室, 暴露量根据测量通入 CO 气体时的真空度确定, 整个测量过程样品温度维持在 150 K 不变。

角分辨紫外光电子能谱 (ARUPS) 实验是在中科院北京同步辐射中心 (BSRF) 的角分辨能谱仪上完成的, 该谱仪的半球能量分析器 (SDA) 可在真空室内旋转, 电子能量分辨率为 100 meV, 电子收集角为  $\pm 1.5^\circ$ 。实验光源偏振度为 80%, 系统的超高真空 (UHV) 依靠离子泵和涡轮分子泵获得。本底压强优于 0.2 nPa。高分辨电子能量损失谱 (HREELS) 实验是在中科院表面开放实验室的能量损失谱 (L-H 公司) 上完成的。初始能量 5 eV 的电子束  $60^\circ$  入射, 镜向出射。电子能量分辨率为 12 meV。

## 3 结果和讨论

HREELS 的结果 (见图 1) 表明: Cs 覆盖度直接决定了 CO 的两种不同频率吸附态的吸附位置的数目, 两损失峰的相对峰高随 Cs 覆盖度的变化而变化。当 Cs 覆盖度超过 0.2 ML 时, CO 分子高频吸附态的损失峰消失, 即表面上 CO 分子只存在低频吸附态。

图 2a 为 5L 的 CO 分子在 150 K 下暴露在清洁 Ru(10 $\bar{1}0$ ) 表面上的 ARUPS 谱。在谱线 a 中费米能级以下的 7.5 和 10.5 eV 处的谱峰分别来自于 CO 分子的 ( $5\sigma + 1\pi$ ) 和  $4\sigma$  轨道。图 2b 为 CO 分子在有 Cs 覆盖的 Ru(10 $\bar{1}0$ ) 表面上在同等条件下的 ARUPS 谱。由于 Cs 的覆盖度为 0.25 ML, 根据 HREELS 的结果, 在该表面上 CO 分子应该只有低频吸附态, 这种吸附态是由 Cs 原子和 CO 分子的近程强相互作用引起的, 对照 CO 分子在清洁 Ru(10 $\bar{1}0$ ) 表面上的 ARUPS 谱, 我们看到受碱金属 Cs 原子近程强相互作用的 CO 分子轨道 (谱线 b 所示) 发生了明显的变化。图 2 中虚线是 CO 吸附前的

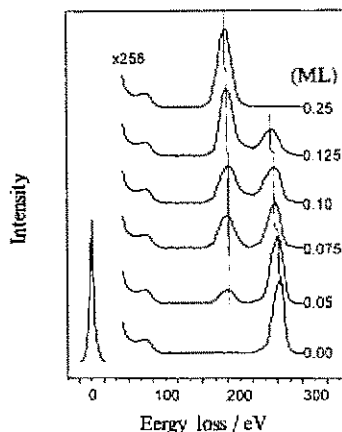


图 1 150 K 时 5L CO 吸附在不同 Cs 覆盖度的 Ru(10 $\bar{1}0$ ) 上的 HREELS

Fig. 1 HREELS spectra of 5L CO adsorbed at 150 K on Ru(10 $\bar{1}0$ ) surface covered with a variety of Cs

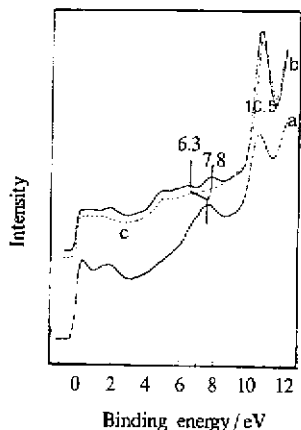


图 2 光子能量为 23 eV 的角分辨紫外光电子谱 (ARUPS),

入射平面平行于方向  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ , 入射角为  $60^\circ$ , 法向出射。

a: 150 K 时 5L CO 吸附在清洁 Ru (10 $\bar{1}$ 0) 表面上;

b: 150 K 时 5L CO 吸附在有 Cs 覆盖 ( $\theta_{\text{Cs}}=0.25$ ) 的 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上

c: 未暴露 CO 的有 Cs 覆盖 ( $\theta_{\text{Cs}}=0.25$ ) 的 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上

Fig. 2 ARUPS spectra with the phonon energy of 23 eV incidence angle is  $60^\circ$  and normal emission, the incidence plane is parallel to  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$  direction,

a: 5L CO adsorbed at 150 K on Ru(10 $\bar{1}$ 0) surface,

b: 5L CO adsorbed at 150K on Cs/Ru (10 $\bar{1}$ 0) surface,  $\theta_{\text{Cs}}=0.25\text{ML}$

c: Cs/ Ru(10 $\bar{1}$ 0) surface with Cs coverage of  $\theta_{\text{Cs}}=0.25\text{ML}$

Cs/Ru(10 $\bar{1}$ 0) 价带谱图, 显然谱图中在费米能级以下 5.0 eV 内的变化来自于 Cs 原子对衬底的影响, 因为没有 CO 吸附的谱线 (虚线 c) 与无 Cs 覆盖但吸附 CO 的谱 a 有明显差别。由于 CO 分子的 4 $\sigma$  轨道由于和 Cs5 $p_{3/2}$  能级重叠, 所以其变化显示不出来。类似于 CO 分子在 K/Ru(0001) 表面上的吸附, CO 分子轨道受 Cs 原子影响的主要变化表现在 5 $\sigma$  + 1 $\pi$  轨道对应的谱峰。在 Cs 覆盖条件下, 原来清洁 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面重叠的 5 $\sigma$  + 1 $\pi$  轨道对应的谱峰分裂为两个峰, 分别位于费米能级以下的 6.3 和 7.8 eV 处。由于 XPS 实验没有发现该表面上 CO 分子的分解, 并且这两个谱峰都随着表面上 CO 分子的脱附而消失, 毫无疑问它们来自于受到碱金属 Cs 原子近程强相互作用的 CO 分子轨道<sup>[10, 11]</sup>。

CO 分子在 Cs 原子的近程强相互作用下, 表面 CO 分子轨道发生重新组合, 从谱线 b 中费米能级以下 6 ~ 8 eV 区域的变化可以看出这一点。为了描述这种 CO - 碱金属间的近程强相互作用, 已经提出了两种具体模型, 即 Weimer 和 Umbach 提出的  $sp^2$  再杂化模型<sup>[11]</sup> 和 Eberhard 等提出的直接相互作用模型<sup>[12]</sup>。在直接相互作用模型中, 认为 6.3 eV 处的谱峰来自 CO 的一支 1 $\pi$  分子轨道和 Cs 原子直接相互作用的结果, 而另一支 1 $\pi$  分子轨道和 5 $\sigma$  分子轨道对应的谱峰几乎没有变化, 仍处于 7.8 eV 附近。这种直接相互作用可能导致了 CO 分子失去关于基底的对称性, 这与后面的实验不符。 $sp^2$  再杂化模型是一个非直接相互作用模型, 碱金属原子通过修饰基底的电子性质与 CO 分子发生间接的相互作用, Cs 原子使 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面加强了对 CO 分子的反施能力, 通过强烈的电子反施效应使表面吸附的 CO 分子发生重组<sup>[10, 11]</sup>。具体为在 Cs 原子的作用下表面 CO 分子轨道发生  $sp^2$  再杂化形成新的  $\sigma$  轨道和  $\pi$  轨道 (属于  $C_{2v}$  点群, 我们称之为  $a_1$ 、 $b_1$ 、 $b_2$  轨道), 6.3 和 7.8 eV 处的两谱峰均来自于再杂化的 CO 分子轨道。

在直接相互作用模型中, 6.3 eV 谱峰被认为是来自 CO 的 1 $\pi$  轨道和碱金属直接相互作用的结果。因此该谱峰位置应该由碱金属原子的种类以及碱金属原子和 CO 分子间距决定。但事实上 6.3 eV 的谱峰在不同基底下并不发生移动, 即使在 CO 与不同的碱金属的共吸附也是一样<sup>[10, 11, 13]</sup>。由此看来, 直接相互作用模型并不合理。我们认为采用再杂化模型可以更好地解释 ARUPS 的实验结果。

由于 Ru(0001) 表面上有 3 个完全等价的晶向,  $sp^2$  再杂化 CO 分子轨道关于衬底对称性的信息很难在该表面上获得。在二度对称的 Cs/Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上, 通过偏振的 ARUPS 研究吸附 CO 分子轨道, 根据选择定则有望获得较多 CO 分子轨道对于衬底的对称性信息。

图 3 是 CO 分子在 Cs/Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上吸附的 P 偏振 ARUPS 谱, 谱线 a 和 b 的入射平面均沿  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$  晶向, 对于谱线 a 光束沿法向入射, 光电子在入射面内以  $60^\circ$  角出射, 对于谱线 b 光束沿与表面法向成  $60^\circ$  角的方向入射而测量法向出射的光电子。由图可见, 在谱线 a 和 b 中均存在分别位于 6.3 和 7.8 eV 处的两个谱峰。根据再杂化模型, 6.3 eV 的谱峰来自于  $\pi$  型的  $1b_2$  杂化轨道, 这是部分金属-CO 键作用的结果。另一支  $\pi$  型的杂化轨道  $1b_1$  仍位于 7.8 eV 处<sup>[9, 11]</sup>。另外对比图 3 谱线 a 和谱线 b, 可以发现当入射光角度由谱线 a 中的  $0^\circ$  增大到谱线 b 中的  $60^\circ$  时, 7.8 eV 处谱峰的强度也随之变大, 此结果表明该谱峰具有  $\sigma$  型轨道的特性, 显然这是原来的  $5\sigma$  轨道再杂化后成为具有  $\sigma$  轨道特性的  $5a_1$  轨道的结果, 因此 7.8 eV 处的谱峰不仅是具有  $\pi$  型轨道特性的  $1b_1$  杂化轨道, 而且也是具有  $\sigma$  型轨道特性  $5a_1$  杂化轨道的结果, 即  $5a_1$  和  $1b_1$  两轨道在 7.8 eV 处发生了重叠。

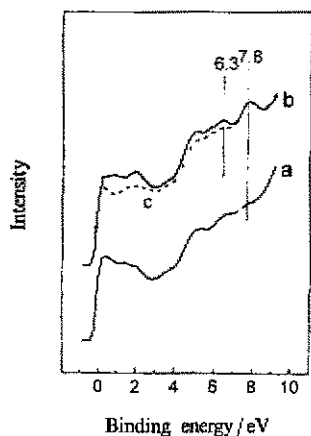


图 3 150 K 时 5LCO 吸附在有 Cs 覆盖 ( $\theta_{\text{Cs}}=0.25$ ) 的 Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面上的 p-偏振角分辨紫外光电子谱光子能量为 23 eV, a: 垂直入射, 在入射平面内  $60^\circ$  出射, 入射面平行于方向  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ ; b: 垂直出射, 入射角为  $60^\circ$ , 入射面平行于方向  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ ; c: 垂直出射, 入射角为  $60^\circ$ , 入射面平行于方向  $\langle 0001 \rangle$

Fig. 3 p-polarized ARUPS spectra of 5LCO adsorbed at 150 K on Cs/Ru(10 $\bar{1}$ 0) surface,  $\theta_{\text{Cs}}=0.25$ , phonon energy is 23 eV. a: normal incidence and  $60^\circ$  emission, the incidence plane is parallel to  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$  direction; b: same as spectrum a, but  $60^\circ$  incidence and normal emission; c: same as spectrum b, but the incidence plane is parallel to  $\langle 0001 \rangle$  direction.

Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面覆盖 Cs 后 ( $\theta_{\text{Cs}}=0.25$ ) 显示有  $C(2 \times 2)$  的 LEED 图样, 虽然 CO 吸附后图样变模糊, 但是还是可以找到关于基底的镜像面。图 3 中的虚线 c 表示和谱线 b 在同样条件下但入射面平行于  $\langle 0001 \rangle$  方向的结果, 和谱线 b 的主要差别在于 6.3 eV 处的谱峰消失了。根据对称性选择定则, 意味着  $1b_2$  轨道关于  $\langle 0001 \rangle$  晶向的镜像面反对称,  $1b_2$  轨道关于  $\langle 0001 \rangle$  晶向的镜像面反对称, 那么  $1b_1$  轨道应该关于  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$  晶向的镜像面反对称, 在谱线 b 中的  $1b_1$  轨道应该被禁戒, 但是由于 7.8 eV 的谱峰来自  $5a_1$  和  $1b_1$  两个重叠的轨道, 谱线 b 中  $1b_1$  轨道被禁戒的结果未能清楚地显示出来。

Cs/Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面吸附的 CO 分子在和 Cs 原子近程相互作用下的再杂化, 其实也就是普通 CO 分子的  $\pi$  双键断裂成单  $\pi$  键<sup>[9]</sup>, 这是一种弱 C-O 键, 前面所说的 CO 分子的低频吸附态正是 CO 分子  $\pi$  双键断裂的结果。sp<sup>2</sup> 再杂化的 CO 分子有点类似于有机羰基, 在 C 原子和两个 Ru 原子间形成一桥键。上面实验结果显示的对称性信息揭示了 sp<sup>2</sup> 再杂化 CO 分子平面应该沿  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$  方向, 也就是两个相邻 Ru 原子与一个 CO 分子结合在一起沿  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$  方向排列。

上述关于 CO 分子在 Cs/Ru(10 $\bar{1}$ 0) 表面吸附的对称性讨论是建立在 CO 分子直立于表面的  $C_{2v}$  点群基础上的。如果 Cs 原子在衬底上占据四度空位且 CO 分子沿  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$  方向倾斜, 所

获得的 ARUPS 的实验结果会与本实验结果相类似。为了证实 CO 分子的直立模型, 必须用 S 偏振光分别在  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$  和  $\langle 0001 \rangle$  两个方向入射并在法向接收出射电子, 如果 CO 分子是直立的, 那么  $4\sigma$  轨道应该被禁戒。本实验中由于  $4\sigma$  轨道和 Cs $5p_{3/2}$  轨道的重叠(见图 2), 弄清楚  $4\sigma$  轨道的行为并非容易, 因此尚须在其它共吸附体系中, 如 CO/K/Ru(10 $\bar{1}$ 0) 体系, 开展类似实验研究。

致 谢: 本实验得了到北京中科院高能所同步辐射中心陶小平同志在技术上的大力支持。

### 参 考 文 献

- [1] He P M, Karl Jacobi. *Chin. Phys. Lett.*, 1998, **15**: 907
- [2] He P M, Xu Y B, Karl Jacobi. *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**: 8118
- [3] Kondoh H, Nozoye H. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 390
- [4] He P M, Karl Jacobi. *Phys. Rev.*, 1997, **B55**: 4751
- [5] He.P.M, Holger Dietrich, Karl Jacobi. *Surf. Sci.*, 1996, **345**: 241
- [6] He P M, Karl Jacobi. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**: 3417
- [7] Zhu L, Bao S, Xu C Y, Xu Y B. *Surf. Sci.*, 1992, **260**: 267
- [8] He P M, Xu Y B, Karl Jacobi. *Surf. Sci.*, 1996, **352**: 1
- [9] Li H Y, Bao S, Chang X S, Fan C Y, Xu Y B. *J. Phys: Condens. Matter.*, 1997, **9**: 7291
- [10] Weimer J J, Umbach E, Menzel D. *Surf. Sci.*, 1985, **159**: 83
- [11] Weimer J J, Umbach E. *Phys. Rev.*, 1984, **B30**: 4863
- [12] Eberhardt W, De Paola R A, Hoffmann F M, Heskett D, Plummer E W, Moser H R. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **54**: 1856
- [13] Bao S, Zhu L, Xu Y B, Li Z Z. *Phys. Scripta.*, 1990, **41**: 510

# Studies on Adsorption System of Carbon Monoxide on Cs/Ru(10 $\bar{1}$ 0) Surface by Using Synchrotron Radiation\*

Wang Jian\*\* Zhang Hanjie Yan Chaojun Li Haiyang Bao Shining Xu Yabo  
(Physics Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Liu Fengqin Kui Rexi Qian Haijie

(Laboratory for Synchrotron Radiation, Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing 100039)

**Abstract** The molecular orbits of CO are rearranged under the strong influence of coadsorbed Cs atoms. HREELS study shown that there are two molecular adsorption states of CO on a Cs pre-covered Ru(10 $\bar{1}$ 0) surface. One with high C-O stretch frequency similar to that on clean Ru(10 $\bar{1}$ 0) surface, the other with low C-O stretch frequency due to the strong short-range interaction between the CO molecule and the Cs atom. ARUPS experiment results shown the peak for CO on clean Ru(10 $\bar{1}$ 0) surface, at 7.5 eV BE attributed to the  $5\sigma$  and  $1\pi$  orbits, is split into two peaks with one at 6.3 eV BE and the other at 7.8 eV BE. Two concrete models has been proposed to describe the short-range alkali metal-CO interaction, the  $sp^2$  rehybridization model and the direct interaction model. The experiment results confirm that the  $sp^2$  rehybridization model must be reasonable. According this model, the Me-CO bond rehybridizes to  $sp^2$  forming new  $\sigma$  and  $\pi$  bonds ( $a_1$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  orbits in the  $C_{2v}$  point group) According The p-polarized ARUPS results, the peak at 6.3 eV BE, comes from one of a  $\pi$  type  $1b_2$  orbits, shows an anti-symmetry character about the plane parallel to the  $\langle 0001 \rangle$  crystallographic direction in the surface. Another  $\pi$  type orbit  $1b_1$  is still at 7.8 eV BE overlapping with  $5a_1$  orbit.

**Key words** Synchrotron radiation, CO, Cs/Ru(10 $\bar{1}$ 0)

\* Project support by the National Nature Science Foundation of China and Provincial Nature Science Foundation of Zhejiang.

\*\* To whom correspondence should be addressed.