

03;11

Влияние электронной структуры подложки на характер фотоиндуцированного поведения адсорбированных молекул оксидов азота и углерода

© Т.Т. Магкоев,¹ Й. Мурата²¹ Северо-Осетинский государственный университет,
362020 Владикавказ, Россия² Институт физики твердого тела университета Токио,
7-22-1 Роппонги, Минато-ку, Токио 106, Япония
(The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo,
7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106, Japan
e-mail: magkoev@osetia.ru)

(Поступило в Редакцию 30 октября 2001 г.)

Методами инфракрасной абсорбционной спектроскопии, резонансной многофотонной ионизации и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии исследовано фотоиндуцированное поведение в системах, образующихся при адсорбции молекул NO и CO на поверхности Pt(111), Ni(111) и сплава Pt(111)–Ge, при энергии фотонов от 2.3 до 6.4 eV. Характер фотопроцесса зависит от типа адсорбционной системы. На поверхности Pt(111) молекулы NO в зависимости от покрытия либо диссоциируют, либо десорбируются, в то время как на поверхности Ni(111) наблюдается только диссоциация. На поверхности Pt(111)–Ge, наоборот, имеет место только фотодесорбция молекул. Воздействие фотонов на системы CO/Pt(111), Pt(111)–Ge приводит к десорбции молекул CO, адсорбированных по линейной схеме, в то время как свойства молекул, находящихся в мостиковых центрах адсорбции, не претерпевают заметных изменений. Предложена модель фотоиндуцированных процессов, согласно которой решающую роль в реализации того или иного процесса играет время жизни возбужденного состояния, вызванного переносом заряда между валентной зоной металла и разрыхляющей 2π -орбиталью молекулы.

Введение

В последнее время большое внимание уделяется изучению явления десорбции атомов и молекул с поверхности твердых тел, стимулированной возбуждением электронных переходов в системе адсорбат–подложка (ДСЭП) [1–6]. Это обусловлено стремлением выяснить особенности динамики поведения адсорбированных частиц на поверхности подложки. Выяснение механизмов ДСЭП позволяет ответить на ряд вопросов фундаментального характера, таких как вопросы о природе хемосорбционной связи в основном и возбужденном состояниях и о механизме превращения энергии возбуждения электронной подсистемы в энергию поступательного, вращательного и колебательного движения десорбирующихся атомов и молекул [3–6]. Подобные исследования помимо чисто научного представляют и практический интерес, поскольку они позволяют понять механизмы процессов превращения атомов и молекул на поверхности твердого тела, что в свою очередь открывает возможность управления такими процессами в прикладных целях [4].

Для объяснения процесса десорбции адсорбированной частицы за счет электронных переходов в системе адсорбат/подложка часто используют модель, предложенную Антоневицем [7]. Согласно этой модели, основными факторами, определяющими характер десорбции адсорбированной частицы, являются форма энергетической потенциальной поверхности (ЭПП) и время жизни (t)

возбужденного комплекса адсорбат/подложка ($M-A$) (рис. 1). Вероятность десорбции адчастицы увеличивается с ростом времени жизни возбужденного состояния: находясь достаточно длительное время в таком состоянии, частица приобретает энергию, необходимую для преодоления энергии связи адсорбата с подложкой. Однако на поверхности металлов вследствие быстрой релаксации электронных возбуждений в валентной зоне время жизни сравнительно невелико, по порядку величины составляющее несколько фемтосекунд. В связи с этим распад возбужденного комплекса адсорбат/подложка сопровождается конкурирующим процессом его рекомбинации. Для немонаотомных молекул наряду с процессами десорбции и рекомбинации возможен и процесс диссоциации. Последний, равно как и десорбция, является процессом разрушения связей на поверхности, и его изучение может способствовать более полному выяснению закономерностей ДСЭП.

Для изучения динамики адсорбированных частиц в качестве источника возбуждения часто используется излучение лазеров, генерирующих фотоны в видимой и ближней ультрафиолетовой области [5,8–10]. Это позволяет идентифицировать валентный электронный переход, ответственный за то или иное фотоиндуцированное поведение адсорбционной системы. Данное обстоятельство открывает возможность селективного усиления одних и подавления других каналов реакций на поверхности, что недостижимо при использовании термо-, электронно- или ионно-стимулированного воз-

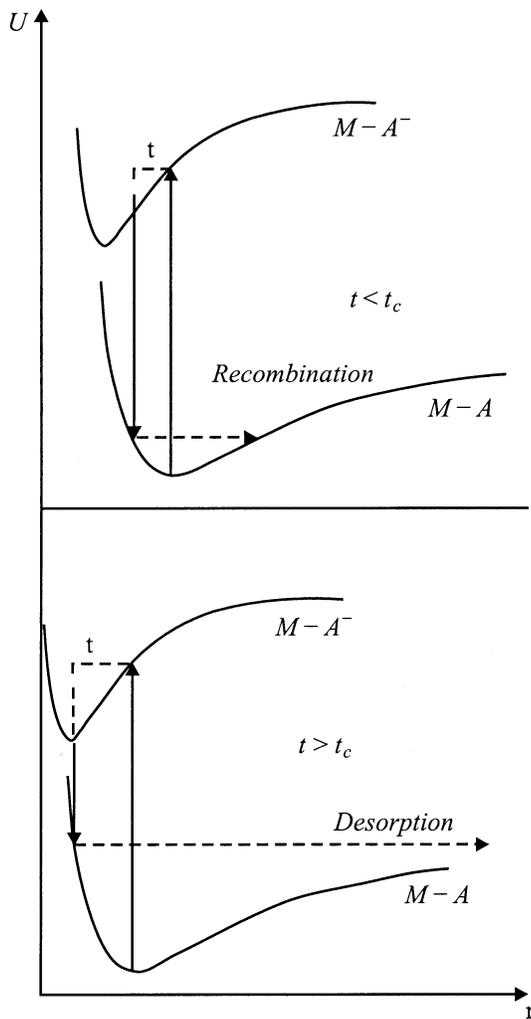


Рис. 1. Модель десорбции адсорбированной частицы, предложенная Антоневицем [7]. Если время жизни возбужденного состояния (t) превышает некоторую критическую величину (t_c) ($t > t_c$), то после девозбуждения частицы может преодолеть потенциальный барьер притяжения к подложке и десорбироваться. В противном случае происходит рекомбинация частицы. Переходы между основным и возбужденным состоянием обозначены вертикальными стрелками.

буждения системы. В большинстве работ для изучения распределения энергии по различным степеням свободы десорбирующихся молекул (поступательной, вращательной, колебательной) применяются методы лазерной спектроскопии атомов и молекул в газовой фазе, среди которых наиболее часто используется метод резонансной многофотонной ионизации (РМИ) [9]. В последние годы данный метод широко используется для изучения динамики десорбирующихся молекул оксидов азота (NO) и углерода (CO) с поверхности ряда подложек [5,8,10–12]. Выбор этих молекул в качестве объектов исследования обусловлен их практической важностью в гетерогенном катализе. Кроме того, данные молекулы обладают достаточно высокой хемосорбционной эффек-

тивностью к большинству адсорбентов, что позволяет использовать соответствующие адсорбционные системы в качестве модельных для выяснения фундаментальных закономерностей взаимодействия этих и других молекул с поверхностью твердых тел.

В настоящей работе представлены данные экспериментального исследования методами инфракрасной абсорбционной спектроскопии (ИКАС), РМИ и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) фотоиндуцированных процессов в системах, образованных при адсорбции молекул NO и CO на поверхности Pt(111), Ni(111) и сплава Pt(111)–Ge. На основе анализа колебательных спектров частиц на поверхности и характера энергетического распределения десорбированных молекул по степеням свободы предложена модель рассматриваемых фотоиндуцированных процессов. Показано влияние природы подложки и типа адсорбционного центра молекулы на характер фотопроцесса. Использование сплава Pt(111) с небольшим количеством (4%) Ge, которое, согласно теоретическим расчетам [13], приводит к заполнению d -зоны Pt, обусловлено стремлением проследить, насколько существенно влияет незначительное изменение электронных свойств подложки на фотоиндуцированное поведение адсорбированных частиц. Обнаружена корреляция частоты внутримолекулярных колебаний (ν) NO и CO на поверхности и характера фотопроцесса. Частицы с большими величинами ν обладают большей тенденцией к фотодесорбции, обусловленной фотовозбуждением электронных переходов на незаполненную 2π -орбиталь молекулы. Для частиц же, обладающих меньшими величинами ν , доминирующим является процесс фотодиссоциации. Показано, что для реализации того или иного канала фотопроцесса (десорбции, диссоциации, рекомбинации) существенное значение имеет время жизни возбужденного состояния и величины внутримолекулярных связей адсорбированных молекул и связей адсорбат–подложка.

Методы исследования

Все исследования проведены в сверхвысоковакуумной камере, оборудованной методами ИКАС и РМИ, а также дополнительными методами электронной спектроскопии (ЭОС) и дифракции медленных электронов (ДМЭ). Измерения методом УФЭС сплава Pt(111)–Ge проведены в отдельной сверхвысоковакуумной камере, подсоединенной к источнику синхронного излучения. Для регистрации фотоэлектронных спектров использовался анализатор типа цилиндрического зеркала с двойной фокусировкой. Углы между направлением падающего ультрафиолетового луча и нормалью к поверхности образца с осью анализатора составляли 48 и 90° соответственно. Давление остаточных газов в рабочем режиме в обеих камерах не превышало $2 \cdot 10^{-10}$ Торр. Для измерения ИК спектров адсорбированных молекул использован фурье-спектрометр

(Nicolet-Nexus 870) с разрешением 4 cm^{-1} . Монохроматорная и детекторная части спектрометра были расположены относительно исследуемого образца таким образом, что падающий и отраженный поляризованные в плоскости падения инфракрасные лучи составляли угол в 80° относительно нормали к поверхности. Такая конфигурация обеспечивает наибольшую чувствительность к внутримолекулярным колебаниям адсорбатов вследствие того, что молекулярные оси адсорбированных молекул NO и CO расположены вдоль нормали к поверхности исследуемых в настоящей работе образцов. Для возбуждения фотопроцесса использовано излучение импульсного эксимерного лазера (Lamda Physics) с длительностью и частотой повторения импульсов 8 ns и 10 Hz соответственно, позволяющего формировать фотоны с длиной волны 193, 248, 352 и 532 nm. Плотность энергии лазерного луча при угле падения на исследуемую поверхность в 60° составляла $1\text{--}3\text{ mJ/cm}^2$. Для измерения распределения фотодесорбированных молекул использовалось излучение лазера с изменяемой длиной волны на красителях (Spectra Physics). При этом направление зондирующего луча было параллельно плоскости поверхности образца, а расстояние между лучом и поверхностью составляло 2 mm. Для регистрации частиц использовался метод РМИ по традиционной схеме (1 + 1) с возбуждением переходов $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ для NO и (2+1) с возбуждением переходов $V^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ для CO.

Сплав Pt(111)–Ge готовился посредством напыления на поверхность Pt(111) одного монослоя Ge с последующим отжигом при температуре 1100°C . При этом, по данным ЭОС, концентрация Ge в приповерхностной области образца соответствует 0.1 монослою. Свойства образующегося сплава оказались достаточно стабильными по отношению к последующим циклам термической обработки. Недавние исследования данного сплава методом сканирующей туннельной микроскопии показали наличие сверхструктуры (5×5) , из чего можно заключить, что концентрация Ge в первом атомном слое Pt(111) составляет 4% [14]. Для очистки поверхности исследуемых образцов использовались стандартные процедуры отжига в атмосфере кислорода и водорода и последующих кратковременных вспышек при 800°C для Ni(111) и 1100°C для Pt(111) и Pt(111)–Ge. После очистки образцов они охлаждались до температуры 90 K, при которой производилась адсорбция молекул NO и CO посредством напуска соответствующих газов в вакуумную камеру до давления 10^{-7} Torr. Все измерения методами ИКАС и РМИ проведены при температуре образца 90 K. Более подробно методы исследования и условия эксперимента описаны ранее [14–19].

Экспериментальные результаты

На рис. 2, *a* приведены ИК спектры поглощения системы, образующейся при адсорбции NO на поверхности Pt(111) при температуре подложки 90 K при

экспозициях 0.4 и 3 L ($1\text{L} = 10^{-6}\text{ Torr}\cdot\text{s}$). Как видно, при низком покрытии NO наблюдается полоса поглощения, соответствующая внутримолекулярным колебаниям адсорбированных молекул NO, при частоте, соответствующей волновому числу $\nu = 1485\text{ cm}^{-1}$. С ростом поверхностной концентрации частиц данная полоса смещается в сторону больших длин волн с одновременным уменьшением ее интенсивности. Одновременно с этим появляется новая линия поглощения при больших значениях ν . При насыщающем покрытии NO спектр состоит из одной линии поглощения, соответствующей волновому числу 1717 cm^{-1} . Для объяснения данных спектральных закономерностей предполагается, что наблюдаемые две линии поглощения обусловлены внутримолекулярными колебаниями NO, расположенными в адсорбционных центрах разного типа. Низкочастотная линия соответствует молекулам NO, адсорбированным по мостиковой схеме между двумя атомами Pt, в то время как высокочастотная линия обусловлена линейно адсорбированными молекулами NO [20–23]. Данная интерпретация ИК спектров, существующая достаточно

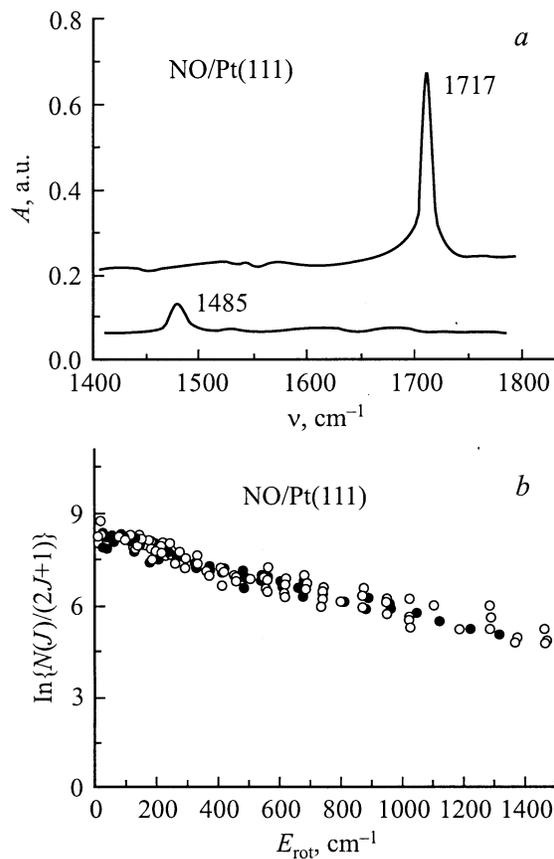


Рис. 2. *a* — ИК спектры системы NO/Pt(111) при экспозициях NO 0.4 и 3 L. Последняя соответствует насыщающему покрытию NO при температуре подложки 90 K. *b* — распределение фотодесорбированных с поверхности Pt(111) молекул NO при насыщающем покрытии по вращательным энергиям. Темные кружки — спин-орбитальное состояние, характеризуемое квантовым числом $\Omega = 1/2$, светлые — $\Omega = 3/2$. Энергия десорбирующих квантов света 6.4 eV.

длительное время, в последние годы стала предметом интенсивных дискуссий, вследствие того что появились некоторые данные структурных исследований, согласно которым преимущественными адсорбционными центрами молекул NO на поверхности Pt(111) являются межатомные пустоты октаэдрического и тетраэдрического типов [24–26]. В связи с такой неоднозначностью в настоящей работе мы воздерживаемся от сопоставления спектральных особенностей какому-либо определенному типу адсорбционного центра. Вместо этого для удобства описания адсорбированных молекул NO условно обозначены как „низкочастотные“ и „высокочастотные“.

При облучении системы NO/Pt(111) фотонами с энергией 6.4 eV характер фотопроцесса зависит от покрытия NO. При малых покрытиях воздействие фотонов приводит к уменьшению интенсивности низкочастотной линии поглощения. Поскольку при этом, по данным РМИ, не зарегистрировано сигнала десорбированных молекул NO, такое поведение возможно отнести за счет фотоиндуцированной диссоциации адсорбированных молекул NO. Облучение системы NO/Pt(111) при насыщающем покрытии NO также приводит к уменьшению интенсивности соответствующей колебательной линии, расположенной при 1717 cm^{-1} . При этом, однако, в отличие от случая низкого покрытия NO наблюдается достаточно интенсивный сигнал РМИ, свидетельствующий о десорбции адсорбированных молекул NO. Распределение фотодесорбированных молекул NO по вращательным энергиям в полулогарифмическом масштабе, построенное на основе зарегистрированных спектров РМИ, приведено на рис. 2, *b*. Видно, что данное распределение линейно с наклоном, соответствующим вращательной температуре фотодесорбированных молекул NO 490 K. Это обстоятельство с учетом того, что температура подложки составляет 90 K, можно расценивать как указание на то, что фотодесорбция приводит к вращательному возбуждению молекул NO, десорбированных с поверхности Pt(111).

При адсорбции молекул CO на поверхность Pt(111), так же как и в случае NO/Pt(111), наблюдаются две линии поглощения, волновые числа которых при насыщающем покрытии составляют 1855 и 2105 cm^{-1} , интерпретируемые как соответствующие молекулам, адсорбированным по мостиковой и линейной схемам соответственно. Следует заметить, что такая интерпретация в отличие от NO/Pt(111) подтверждается рядом недавних исследований структурно-чувствительными методами. Воздействие фотонов с энергией 6.4 eV на систему CO/Pt(111) приводит к уменьшению интенсивности высокочастотной линии, в то время как низкочастотная линия не претерпевает заметных изменений. При этом, как следует из данных спектроскопии РМИ, происходит десорбция молекул CO. Соответствующий спектр РМИ приведен на рис. 3, *b*. Данный спектр (точки) хорошо согласуется со спектром, смоделированным для молекул, имеющих вращательную температуру 130 K (кривая). Таким образом, можно считать, что в отличие от

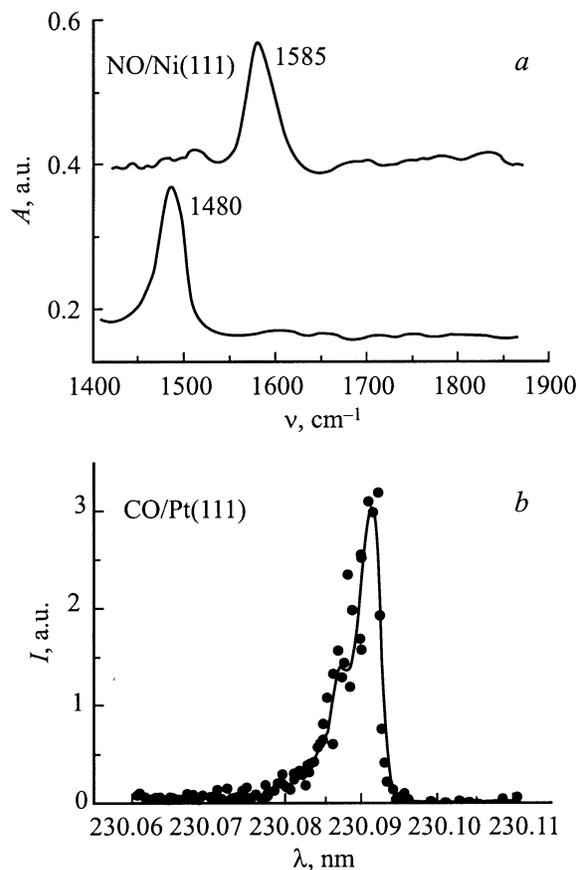


Рис. 3. *a* — ИК спектры системы NO/Ni(111) при экспозиции 0.5 L и насыщающей экспозиции 3 L. *b* — экспериментальный спектр РМИ молекул CO, фотодесорбированных с поверхности Pt(111) фотонами с энергией 6.4 eV (точки), и соответствующий спектр РМИ, смоделированный с учетом величины вращательной температуры десорбированных молекул, равной 130 K (кривая).

фотодесорбированных молекул NO, вращательная температура которых составляет 490 K, десорбирующиеся молекулы CO не находятся в состоянии вращательного возбуждения.

ИК спектры системы, образующейся при адсорбции молекул NO на поверхности Ni(111), поддерживаемой при температуре 90 K, состоят из одной линии поглощения, соответствующей внутримолекулярным колебаниям адсорбированных молекул NO. Повышение поверхностной концентрации NO приводит к увеличению волнового числа, достигающего значения 1585 cm^{-1} при насыщающем покрытии. В качестве примера на рис. 3, *a* приведены ИК спектры системы NO/Ni(111) при экспозициях NO в 0.5 и 3.0 L. Воздействие фотонов при насыщающем покрытии NO не приводит к какому-либо заметному изменению соответствующего ИК спектра, в то время как при меньших покрытиях интенсивность соответствующей линии поглощения уменьшается с одновременным появлением новой линии при 1820 cm^{-1} . Подобные линии поглощения в высокочастотной области (выше 1800 cm^{-1}) наблюдаются при адсорбции

молекул NO на поверхности Ni(111) с преадсорбированными атомами O и N. В связи с этим можно предположить, что воздействие фотонов при низком покрытии приводит к диссоциации молекул NO, а при насыщающем покрытии свойства системы NO/Ni(111) не претерпевают заметных изменений. Следует заметить, что наблюдаемые фотоиндуцированные процессы имеют место не при всех значениях энергий фотонов, использованных в настоящей работе. Анализ зависимости характера фотопроцесса от энергии фотонов (E) позволил заключить, что существуют пороговые значения E_{th} , ниже которых соответствующий фотопроцесс не наблюдается. Сопоставление значений E_{th} для процессов десорбции и диссоциации молекул NO и CO на поверхности Pt(111) и Ni(111) с соответствующими величинами частот внутримолекулярных колебаний приведено в таблице.

При адсорбции молекул NO на поверхности сплава Pt(111)–Ge в ИК спектре в отличие от системы NO/Pt(111) не наблюдается низкочастотной линии поглощения ни при каких исследованных покрытиях NO. Соответствующие спектры для экспозиций NO 0.4 и 3.0 L приведены на рис. 4, *a*. С ростом покрытия NO линия поглощения, увеличиваясь по интенсивности, смещается в область больших волновых чисел, достигая зна-

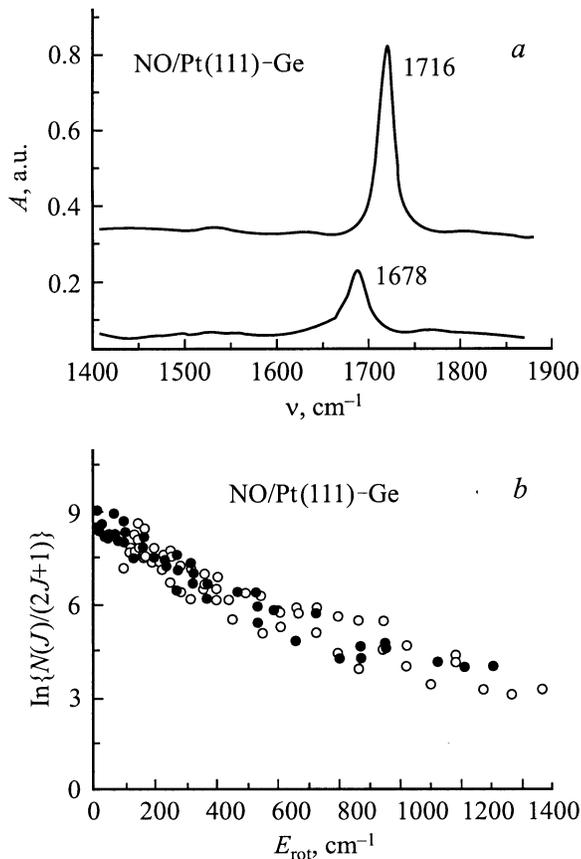


Рис. 4. *a* — ИК спектры системы NO/Pt(111)–Ge при экспозициях NO 0.4 и 3 L. *b* — распределение фотодесорбированных с поверхности Pt(111)–Ge молекул NO по вращательным энергиям. $\Omega = 1/2$ (темные кружки), $3/2$ (светлые).

Пороговые значения энергий фотонов (E_{th}) для процессов фотодесорбции и фотодиссоциации молекул NO и CO и характерные для этих процессов величины частот внутримолекулярных колебаний на поверхности Pt(111) и Ni(111)

Система	E_{th} , eV	Фотопроцесс	ν , cm^{-1}
NO/Pt(111)	2.3	Десорбция	1716
CO/Pt(111)	2.3–3.5	"	2105
NO/Pt(111)	5.0	Диссоциация	1485
NO/Ni(111)	3.5	"	1480

чения 1716 cm^{-1} при насыщении. По виду данный спектр близок к наблюдаемому для системы NO/Pt(111), за исключением различий в интенсивности и полуширине линии. При воздействии фотонов интенсивность линии поглощения уменьшается, что, согласно данным РМИ, обусловлено десорбцией молекул NO. На рис. 4, *b* по аналогии с соответствующей зависимостью для системы NO/Pt(111) представлено распределение молекул NO, десорбированных с поверхности Pt(111)–Ge, по вращательным энергиям. Видно, что распределение можно считать линейным с наклоном, соответствующим вращательной температуре фотодесорбированных молекул в 410 K. Как видно из сопоставления зависимостей, представленных на рис. 2, *b* и 4, *b*, распределение молекул, десорбированных с поверхности Pt(111) и Pt(111)–Ge, качественно подобно.

Обсуждение результатов

Для обсуждения результатов целесообразно привлечь известную электронную модель связи молекул NO и CO с поверхностью металлических подложек, предложенную Блухолдером [27] и подтвержденную последующими расчетами [28,29] (рис. 5). Молекулярными орбиталями NO и CO, ответственными за образование хемосорбционной связи с поверхностью, являются орбитали 5σ и 2π , которые в свободной молекуле имеют связывающий и разрыхляющий характер соответственно. Согласно модели Блухолдера, эти две молекулярные орбитали формируют соответствующие связывающие и разрыхляющие орбитали при взаимодействии с d -электронами подложки. Предполагается, что при этом происходит перенос электронной плотности с 5σ -орбитали молекулы в зону проводимости металла и противоположный перенос заряда из зоны проводимости металла на разрыхляющую 2π -орбиталь молекулы. Согласно данным УФЭС, заполненное состояние $5\sigma_b$ хемосорбированной молекулы CO и два заполненных состояния $5\sigma_b$ и $2\pi_b$ молекулы NO расположены при энергиях 9.2, 9.6 и 2.7 eV ниже уровня Ферми соответственно [30,31]. По результатам же обратной УФЭС для молекулы CO существуют два незаполненных состояния при энергиях 1.5 и 4 eV выше уровня Ферми, приписываемые разрыхляющим орбиталям $5\sigma_a$ и $2\pi_a$ соответственно и одно незаполненное состояние для

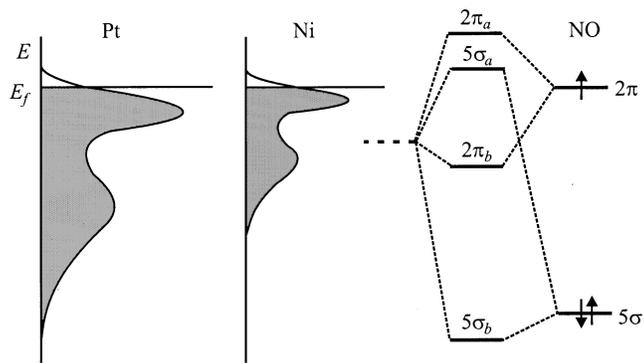


Рис. 5. Схематическая энергетическая диаграмма взаимодействия молекулы NO с поверхностью Pt и Ni. Молекулярные орбитали 5σ и 2π образуют соответствующие связывающие и разрыхляющие орбитали $5\sigma_{b,a}$ и $2\pi_{b,a}$ при взаимодействии с валентной зоной металлов.

молекулы NO с энергией 1.5 eV, соответствующее $2\pi_a$ -орбитали [31–33]. Энергетическая ширина d -зоны для Pt и Ni составляет 8 и 5 eV соответственно [34,35]. Следует заметить, что энергия, необходимая для реализации переходов между указанными уровнями, несколько отличается от значений, измеряемых методом УФЭС вследствие наличия эффектов конечного состояния. Последние приводят к завышению и занижению действительных энергий связи заполненных и незаполненных состояний соответственно.

Для выяснения возможного электронного перехода, ответственного за соответствующий фотопроект, можно привлечь данные таблицы. Приведенные пороговые значения энергий фотонов представляются недостаточными для возбуждения электронных переходов между уровнями адсорбированной молекулы. Для объяснения наблюдаемых фактов, что молекулы NO и CO десорбируются при энергиях фотонов в интервалах 2.3–6.4 и 3.5–6.4 eV соответственно, можно предположить, что существенную роль в механизме фотодесорбции обеих молекул играет фотовозбуждение электронного перехода из d -зоны металла на незанятое состояние $2\pi_a$. Можно было бы предположить, что для фотодесорбции CO определяющую роль играет состояние $5\sigma_a$, расположенное, как и уровень $2\pi_a$ для NO, при энергии 1.5 eV выше E_f . Однако против такой интерпретации свидетельствует неодинаковый для NO и CO интервал энергий фотонов, индуцирующих десорбцию (см. таблицу).

Как указано выше, при воздействии фотонов поведение систем NO/Pt(111) и NO/Ni(111) при насыщающем покрытии NO существенно различаются. В первом случае наблюдается десорбция молекул, в то время как во втором свойства системы заметно не изменяются. Такое различие можно объяснить разным влиянием электронной структуры подложки на характер фотовозбуждения системы. Платина и никель являются изоэлектронными переходными металлами, вследствие чего их электронная структура качественно подобна. Наиболее явное

различие просматривается в энергетической ширине d -зоны — 8 и 5 eV для Pt и Ni соответственно [34,35]. Согласно модели Антоневица, различие в характере фотопроекта может быть обусловлено разным строением энергетических потенциальных поверхностей (ЭПП) в основном и возбужденном состоянии и разной величиной времени жизни возбужденного состояния. Предполагая, что строение ЭПП для Pt и Ni подобно, вследствие близости их электронного строения фактором, определяющим характер фотопроекта, можно считать величину t .

Рассмотрим, каким образом разная ширина d -зоны металла приводит к разному значению времени жизни возбужденного состояния. Принимая во внимание, что при одинаковом заполнении с Pt d -зона Ni уже, ее центр находится ближе к уровню Ферми. Это приводит к тому, что взаимодействие между подложкой и 2π -уровнем молекулы сильнее для Ni, чем для Pt, поскольку энергетический зазор между 2π -уровнем и центром d -зоны в первом случае меньше [28]. С другой стороны, согласно результатам обратной УФЭС, взаимодействие подложки с состоянием 5σ больше для Pt, чем для Ni [33]. Величина времени жизни возбужденного состояния определяется силой взаимодействия или степенью локализации соответствующего состояния с подложкой: при усилении взаимодействия или делокализации состояния время жизни уменьшается. Как указано выше, десорбция NO и CO обусловлена фотовозбуждением электронного перехода из металла на незаполненную 2π -орбиталь молекулы. Поскольку для Pt взаимодействие между d -зоной и 2π -состоянием слабее, чем для Ni, можно считать, что время жизни соответствующего возбужденного состояния, обусловленного электронным переходом на незаполненное 2π -состояние, больше. Как следствие, под воздействием фотонов молекулы с поверхности Pt(111) десорбируются, в то время как на поверхности Ni(111) не происходит заметных изменений.

Дополнительным подтверждением справедливости такой интерпретации могут служить и данные ИК спектроскопии. Согласно модели Блухолдера, при адсорбции молекулы на поверхности металла происходит перенос электронной плотности с заполненной несвязывающей 5σ -орбитали молекулы в d -зону металла и обратный перенос заряда из d -зоны металла на разрыхляющую 2π -орбиталь молекулы. При этом более сильное взаимодействие последней с подложкой приводит к увеличению на ней электронной плотности и, следовательно, к ослаблению внутримолекулярной связи, сопровождаемой уменьшением частоты межатомных колебаний молекулы. Величина же взаимодействия 5σ -орбитали с подложкой не должна влиять на энергию внутримолекулярной связи вследствие ее несвязывающего характера. В связи с этим, поскольку только 2π -орбиталь из орбиталей, участвующих в образовании хемосорбционной связи, приводит к ослаблению внутримолекулярной связи, более высокая частота межатомных колебаний адсорбированной молекулы означает более слабое взаимодействие 2π -состояния с подложкой. Это в свою очередь

приводит к увеличению времени жизни соответствующего возбужденного состояния, что позволяет объяснить наблюдаемое различие фотоиндуцированного поведения молекул NO на поверхности Pt(111) и Ni(111).

Приведенные предположения позволяют объяснить и зависимость характера фотоиндуцированного процесса от типа адсорбционного центра молекулы. Как указано выше, при воздействии фотонов на системы NO, CO/Pt(111) фотоактивными являются только высокочастотные частицы. В случае CO это молекулы, адсорбированные по линейной схеме. Для объяснения наблюдаемой селективности фотопроцесса можно привлечь результаты расчетов, свидетельствующих о том, что ЭПП возбужденного состояния для линейной и мостиковой геометрии связи практически идентичны [36]. Согласно этим расчетам, характер ЭПП не является определяющим фактором для указанной селективности. Вместо этого последнее, как и ранее, можно объяснить в терминах времени жизни возбужденного состояния, предполагая, что величина t для высокочастотных молекул больше, чем для низкочастотных. В пользу этого свидетельствуют результаты недавних расчетов хемосорбции CO на поверхности кластеров Pt, указывающих на то, что для линейной геометрии адсорбции преобладающий вклад в образование хемосорбционной связи вносит несвязывающая 5σ -орбиталь, а вклад 2π -орбитали незначителен [37]. Кроме того, в отличие от линейно адсорбированной молекулы CO 2π -состояние мостиковой молекулы расщепляется на два, отражая более сильное взаимодействие 2π -орбитали с подложкой [37]. Следовательно, можно считать, что время жизни возбужденного состояния для случая линейной адсорбции (высокочастотные молекулы), обусловленное 2π -уровнем, больше соответствующей величины для мостиковой адсорбции (низкочастотные молекулы).

Дальнейшее подтверждение решающей роли 2π -состояния в механизме фотоиндуцированного процесса следует из сопоставления результатов, полученных для систем, в которых в роли подложек выступают Pt(111) и Pt(111)-Ge. Как указано выше, хемосорбционные свойства Pt(111)-Ge существенно отличаются от таковых для Pt(111) [16,18]. Это проявляется в том, что энергия адсорбции молекул NO и CO заметно понижена в сравнении с Pt(111), а также в отсутствие низкочастотных молекул, наблюдающихся на поверхности Pt(111). Однако, несмотря на такое различие свойств системы в основном состоянии, распределение десорбированных молекул по вращательным энергиям для обеих подложек качественно подобно (рис. 2, b и 4, b). На рис. 6 приведено сопоставление ультрафиолетовых фотоэлектронных спектров Pt(111) и Pt(111)-Ge, из которого следует, что характерное изменение электронной структуры Pt при сплавлении с Ge заключается в увеличении степени заполненности d -зоны Pt. Это приводит к тому, что вследствие уменьшения количества свободных состояний в d -зоне при адсорбции степень переноса заряда с 5σ -уровня молекулы в d -зону металла заметно понижается по сравнению с наблюдающейся для чистой

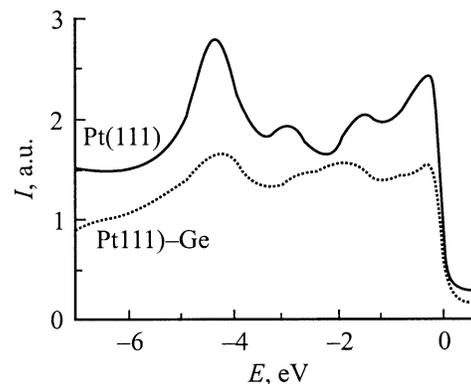


Рис. 6. Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры Pt(111) и сплава Pt(111)-Ge. Энергия фотонов 36 eV. Значение $E = 0$ соответствует уровню Ферми.

поверхности Pt(111). Данное обстоятельство позволяет объяснить тот факт, что на поверхности Pt(111)-Ge энергия связи молекул NO и CO меньше, чем на поверхности Pt(111). В то же время относительное увеличение степени заполнения d -зоны Pt при сплавлении с Ge является незначительным, что существенно не влияет на величину обратного переноса заряда из d -зоны металла на разрыхляющую 2π -орбиталь молекулы. Тот факт, что электронная плотность на данной орбитали близка при адсорбции на обеих подложках, подтверждается близостью соответствующих частот внутримолекулярных колебаний (рис. 2, a и 4, a). Сопоставляя данное обстоятельство с наблюдаемым подобием вращательных распределений молекул, фотодесорбированных с поверхности Pt(111) и Pt(111)-Ge, можно предположить, что решающую роль в механизме фотодесорбции играет 2π -уровень молекулы.

Помимо фотодесорбции другим процессом, наблюдаемым в рассматриваемых системах, является фотодиссоциация адсорбированных молекул. Следует заметить, что как на поверхности Pt(111), так и на поверхности Ni(111) диссоциируют только низкочастотные частицы. Как видно из таблицы, пороговая энергия для фотодиссоциации NO заметно выше характерной для фотодесорбции, что заставляет сделать предположение о том, что электронный механизм двух типов фотопроцессов различен. Однако тот факт, что, по данным инверсной фотоэлектронной спектроскопии, для систем NO/Pt(111), Ni(111) не наблюдается отличных от $2\pi_a$ незаполненных состояний, делает неоднозначной идентификацию электронного механизма фотодиссоциации. Тем не менее на основе имеющихся данных возможно сделать определенные качественные предположения. Отсутствие сигнала фотодесорбции при воздействии фотонов на низкочастотные частицы указывает на то, что процессом, конкурирующим с фотодиссоциацией молекул, является рекомбинация возбужденных частиц в потенциальную яму энергетической поверхности адсорбат-подложка. В рамках модели Антоневица это

является следствием малого времени жизни возбужденного состояния. В свою очередь это обусловлено более сильным взаимодействием разрыхляющей 2π -орбитали с d -зоной металла для низкочастотных молекул по сравнению с высокочастотными. Меньшая частота внутримолекулярных колебаний указывает на большую величину заряда на разрыхляющей 2π -орбитали и, следовательно, на более сильное взаимодействие данного уровня с подложкой и соответственно на меньшее время жизни возбужденного состояния. С другой стороны, увеличение заряда на разрыхляющей 2π -орбитали приводит к ослаблению внутримолекулярной связи, что может привести к фотодиссоциации молекул вследствие понижения соответствующего активационного барьера. Для подтверждения справедливости данного предположения можно привести результаты, согласно которым имеет место увеличение сечения фотодиссоциации с ослаблением внутримолекулярной связи для молекул в газовой фазе [5]. Поскольку фотодиссоциация наблюдается для частиц при малых покрытиях, следует предположить, что существенную роль играет и процесс аккомодации образующихся продуктов диссоциации на поверхности. О важности данного процесса свидетельствует, в частности, тот факт, что при нагреве системы NO/Ni(111) при насыщающем покрытии NO вначале наблюдается десорбция части молекул NO в количестве, необходимом для высвобождения адсорбционных центров для последующей аккомодации образующихся продуктов диссоциации оставшихся молекул [21,22].

В результате проведенного исследования можно сделать вывод, что характер фотопроцесса в системах, образующихся при адсорбции молекул NO и CO на поверхности Pt(111), Ni(111) и Pt(111)-Ge, зависит от типа и поверхностной концентрации молекул и природы подложки. Показано, что существенную роль в механизме фотопроцесса играет разрыхляющая 2π -орбиталь молекулы. По мере взаимодействия этой орбитали с подложкой характер фотопроцесса изменяется в последовательности десорбция-рекомбинация-диссоциация.

Список литературы

- [1] Guo H., Saalgranck P., Seideman T. // Prog. Surf. Sci. 1999. Vol. 62. N 9–10. P. 239–294.
- [2] Ageev V.N. // Prog. Surf. Sci. 1994. Vol. 47. N 1–2. P. 55–139.
- [3] Teillet-Billy D., Gauyacq J.P., Persson M. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. N 11. P. 13 306–13 315.
- [4] Zhu X.-Y. // Surf. Sci. 1997. Vol. 390. N 2. P. 224–239.
- [5] Zimmermann F.M., Ho W. // Surf. Sci. Rep. 1995. Vol. 22. N 4–6. P. 127–264.
- [6] Howe P.-T., Dai H.-L. // Surf. Sci. 2000. Vol. 451. N 1. P. 12–29.
- [7] Antoniewicz P.R. // Phys. Rev. B. 1980. Vol. 21. N 6. P. 3811–3819.
- [8] Buntin S.A., Richter L.J., King D.S. et al. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 91. N 9. P. 6429–6442.
- [9] Zhou X.-L., Zhu X.-L., White J.M. // Surf. Sci. Rep. 1991. Vol. 13. N 1–2. P. 73–196.
- [10] Dai H.-L., Ho W. Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces. Singapore: World Scientific, 1995. 483 p.
- [11] Kluner T., Freund H.-J., Staemmler V. // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80. N 17. P. 5208–5211.
- [12] Eicchorh G., Richter M., Al-Shamery K. et al. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 111. N 1. P. 386–394.
- [13] Terakura K. // J. Phys. F. 1997. Vol. 7. N 9–10. P. 1773–1786.
- [14] Fukutani K., Murata Y., Magkoev T.T. et al. // Surf. Sci. 2000. Vol. 464. N 1. P. 48–57.
- [15] Peremans A., Mase K., Murata Y. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47. N 9. P. 4135–4143.
- [16] Magkoev T.T., Fukutani K., Song M.-B. et al. // Surf. Sci. 1996. Vol. 363. N 1–3. P. 281–292.
- [17] Fukutani K., Song M.-B., Murata Y. // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 103. N 4. P. 2221–2227.
- [18] Fukutani K., Magkoev T.T., Murata Y. et al. // J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. 1998. Vol. 88–91. P. 597–603.
- [19] Magkoev T.T., Murata Y. // Phys. Stat. Sol. (b) 2001. Vol. 223. N 2. P. R3–R6.
- [20] Campbell C.T., Ertl G., Segner J. // Surf. Sci. 1982. Vol. 115. N 1. P. 309–321.
- [21] Steinruck H.-P., Schneider C., Heinmann P.A. et al. // Surf. Sci. 1989. Vol. 208. N 1. P. 136–145.
- [22] Chen J.C., Erley W., Ibach H. // Surf. Sci. 1989. Vol. 224. N 1. P. 215–223.
- [23] Fouquet P., Graham A.P., Witte G. // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 112. N 17. P. 7600–7607.
- [24] Mapledoram L.D., Bessent M.P., King D.A. // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 228. N 2–3. P. 527–532.
- [25] Materer N., Barbieri A., Gardin D. et al. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. N 4. P. 2859–2864.
- [26] Lindsay R., Theobald A., Giessel T. et al. // Surf. Sci. 1998. Vol. 405. N 2–3. P. L566–L569.
- [27] Blyholder G. // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. N 4. P. 2772–2781.
- [28] Ruban A., Hammer B., Stoltze P. et al. // J. Molec. Catal. 1997. Vol. 115. N 1–2. P. 421–428.
- [29] Aizawa H., Tsuneyuki S. // Surf. Sci. 1998. Vol. 399. N 2–3. P. L364–L368.
- [30] Bonzel H.P., Pirug G. // Surf. Sci. 1977. Vol. 62. N 1. P. 45–61.
- [31] Ferrer S., Frank K.H., Reihl B. // Surf. Sci. 1985. Vol. 162. N 1. P. 264–275.
- [32] Dose V. // Surf. Sci. Rep. 1985. Vol. 5. N 1. P. 337–425.
- [33] Rangelov G., Memmel N., Bertel E. et al. // Surf. Sci. 1991. Vol. 251/252. P. 965–973.
- [34] Smith V.N. // Phys. Rev. B. 1974. Vol. 9. N 4. P. 1365–1374.
- [35] Papaconstantopoulos D.A. Handbook of the Band Structure of Elemental Solids, New York: Plenum Press., 1986. 437 p.
- [36] Aizawa H., Tsuneyuki S. // Surf. Sci. 1996. Vol. 363. N 1. P. 223–236.
- [37] Ohnishi S., Watari N. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. N 16. P. 14 619–14 627.