

表面吸附物的振动谱和光声谱

朱昂如

(复旦大学现代物理研究所)

摘要——本文对表面声子和吸附物振动谱的各种实验方法作了比较,着重介绍近年取得明显成果的红外反射吸收谱(IRAS)。它不仅可用作吸附物(包括中间产物和反应产物)的指纹鉴定,还对吸附物的短程结构(吸附位以及与表面的倾角等)和长程结构(有序-无序、共格-非共格相变等)作出灵敏反应。此外,通过吸附物的内部模频移和外部模的出现,可探讨吸附物与表面的电子结构的变化。高分辨测量还可获得吸附分子之间相互作用的信息。同时还讨论了引起各种频移的物理机理。鉴于光声谱(PAS)用于振动谱研究有其特点,亦介绍了它用于表面吸附物研究的最近结果。

一、引言

表面科学在物理学中是近几年发展最快的分支学科之一。它与广泛的应用科学,如微电子学、多相催化、腐蚀、材料科学等领域密切相关。事实上,比较复杂的物理和化学过程都是在表面和界面上进行的。这些过程最终与表面或界面的微观状态有关。表面科学的主要研究内容通常有四个方面:(1)表面组成,包括原子或分子组成的深度分布,以及吸附和分凝现象;(2)表面的原子(几何)结构,集中研究与体内结构的差别,即所谓弛豫和再构;(3)表面电子结构,电子的表面态、共振态,表面各层的局域电子状态密度等是普遍关心的内容;(4)表面元激发,例如表面等离子体激发,表面电磁声子,表面声子和吸附物的振动等,从能量损失角度考虑,还包含带间跃迁,激子创生等。

表面吸附在表面研究中有重要意义。首先,由于吸附表面比之清洁表面有更直接的应用价值。其次,利用吸附物作为探针可研究表面的基本性质。例如电子表面态、表面扩散势垒、晶格的共格-非共格相变等。有助于了解成核生长和外延生长动力学。

吸附表面与清洁表面或界面原则上没有区别。所以研究手段基本相同。然而吸附物与表面之间的成键往往较弱,测量过程可能引起物理吸附、甚至许多化学吸附的状态改变(分解、与基体反应或脱附等),因此要求被测系统只有低能量的激发。为此要求入射的电子或光子有较低的能量和较小的碰撞截面。振动谱研究就成为吸附研究的有力工具^[1~3]。近年研究的结果表明,吸附物的振动谱可全面提供上述四方面的信息。这是本文介绍的主要内

本文1984年7月20日收到。

容。此外,振动激发是表面和吸附物的固有性质,并形成一些重要现象,例如表面增强喇曼散射(SERS)等表面非线性光学过程,以及电子与声子在表面增强耦合的现象。振动激发在表面化学反应及脱附中有更重要的作用。

当前研究吸附物振动谱的方法主要有:电子能量损失谱(EELS)、红外反射吸收谱(IRAS)、红外光声谱(IR-PAS)、表面增强喇曼散射(SERS)和非弹性电子隧道谱(IETS)。作为比较,将前四种方法的特性列于表1中。

表1 四种振动谱的特性比较

谱名	频率范围 (cm^{-1})	分辨率 (cm^{-1})	灵敏度 (CO 单层)	表面性质	环境压强 (Pa)
EELS	5000~100	~50	10^{-3}	单晶、薄膜	$<10^{-6}$
IRAS	4000~1000	~1	10^{-3}	单晶、薄膜、负载催化剂	$10^{-8}\sim 10^5$
PAS	4000~400	~4	10^{-2}	任何未处理表面	$10^{-8}\sim 10^5$
SERS	5000~10	~1	10^{-3}	粗糙表面、单晶	$10^{-8}\sim 10^5$

IRAS 的频率范围受红外源的强度和探测器的光谱灵敏度限制,使吸附物与表面之间的振动模不易测量。EELS 的分辨率为入射电子的单色性所限。PAS 如有稳定的、能光滑调谐的相干光源,可成为最灵敏的技术。SERS 的灵敏度决定于表面性质,单晶表面只有化学增强效应,灵敏度可下降四个量级。

吸附物偶极子激发形成的纯振动跃迁,由于金属表面存在偶极子的镜像,只有垂直于表面的振动模才能激发,平行于表面的振动是禁戒的,这就是表面偶极选择定则。对 EELS,除了满足上述选择定则的小角散射之外,还存在非偶极子散射的碰撞散射,这种大角散射可测到平行于表面的振动模,包括表面声子这种集合模。但 IRAS 由于有高的分辨率,可测到振动频率的微小变化,从而提供大量有用的信息。此外,这种方法在环境气体压强高达大气压时仍可工作,因而可用于等离子体沉积或高压化学反应的研究。

二、吸附物的振动谱

由 n 个原子组成的吸附物有 $3n$ 个自由度,除了 3 个平动和 3 个转动自由度,余下 $(3n-6)$ 个属于振动自由度(振动模)。线型分子只有两个转动自由度,所以它有 $(3n-5)$ 个振动模。分子一旦吸附于表面,由于两者成键,使平动和转动自由度“受阻”,并转变成振动自由度。自由分子固有的振动称为内部模,由吸附引起的“额外”振动可称为外部模。这仅是单分子吸附形成的局域振动模,是当前研究的主要内容。吸附物形成的局域振动模并非总是 $3n$ 个。实际出现的数目决定于吸附的对称性,即由吸附物的取向和吸附位置所确定的包括表面原子的新分子集团的点群。观察到的振动模还要受选择定则的限制。除了局域模,有序吸附还能形成集合振动模。

鉴于国内有较多红外光谱仪,下面着重介绍 IRAS 的研究成果。多数得自 CO 在过渡金属及贵金属单晶表面的吸附。基于多种原因,CO 是研究振动谱的标准探针。

吸附物振动谱可用来研究表面的多种性质,现分述如下。

1. 吸附物的组成分析

利用振动谱的特征频率可对吸附物作指纹鉴定。以气相振动谱作参考,可证认吸附物

是否保持原有组成,还是分解成较简单的组成,甚至可探测中间产物。典型 IRAS^[4] 示于图 1。由于吸附物与表面的相互作用,往往使吸附物内部模的力常数减小,其频率则相应降低, C—O 的伸缩模由气相的 2143 cm^{-1} 变到吸附在 Pd(111)面上的 1823 cm^{-1} 。其变化的数值反映两者相互作用的强弱和 C—O 键的相应改变。其次,从观察到的偶极活性模的数目并计及偶极表面选择定则,可推断吸附物的对称性。再有,通过吸附引起的外部模,可更直接了解吸附的强度。如能测定高阶激发谱,还可获得两者形成的势函数。实验上,表面具有高的红外反射率或透射率有利于获得好的结果。

2. 吸附物的几何结构分析

吸附物位于晶格的不同位置时,形成不同配位数的分子集团。对低密勒指数的晶面,常出现一度顶位,二度桥位,三度或四度凹位的吸附。吸附位的不同,不仅使外部模有很大差异,而且也影响到原有的内部模,通过内部模的微小频率差,可得出相应的吸附位信息。吸附位通常随复盖度而变化。表面研究传统上用 LEED 谱测定几何结构,它除了要作复杂的多重散射计算外,基本上只给出

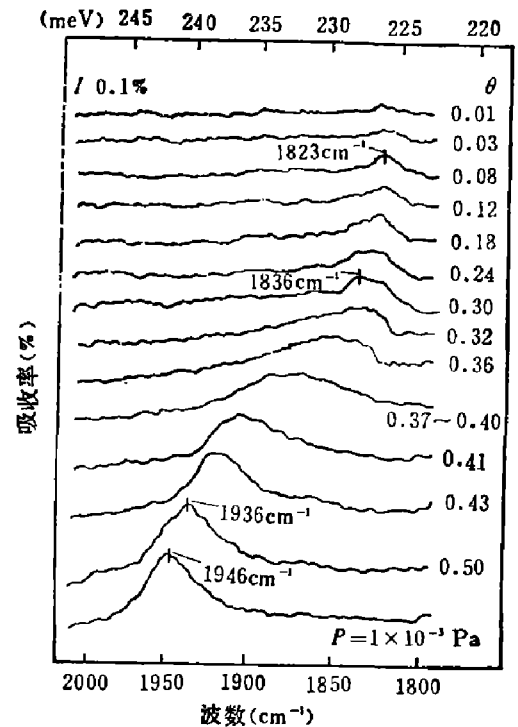


图 1 CO/Pd(111)在 300 K 时 C—O 伸缩频率随复盖度增加的变化

正格子结构模型 倒格子结构模型

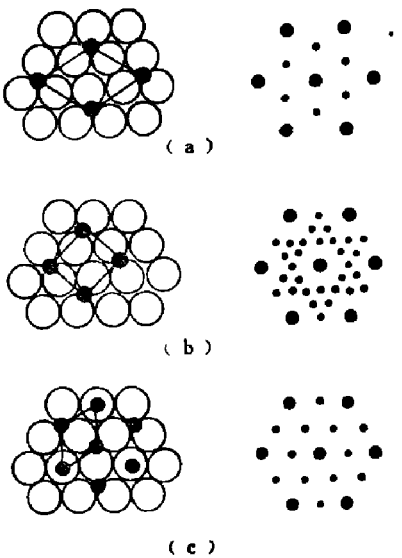


图 2 CO/Pd(111)的 LEED 图 和对应的结构模型

- (a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ $\theta = \frac{1}{3}$
- (b) $C(4 \times 2)$ $\theta = \frac{1}{2}$
- (c) “ 2×2 ” $\theta = \frac{3}{4}$

长程有序的结构信息。而振动模得出的完全是局域的结构信息。仍以图 1 为例,复盖度 $\theta = 0.01$ 时, C—O 模在 1823 cm^{-1} 有一个宽度大而强度低的峰,随 θ 增加,谱线强度随之增加,但到 $\theta = 0.18$ 为止,频率相对稳定,此时在 LEED 图中已见到微弱的 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$ 的结构,参见图 2(a)。与此同时,振动模显示第二个峰在 1836 cm^{-1} 。 $\theta = 0.32$ 时,两个峰同时达到饱和,并显示清晰的 $\sqrt{3}$ 结构。在这一段范围内,振动频率相对不变,表明吸附以成岛的形式生长。在 90 K 时, $\theta = 0.35$ 有更尖锐的谱峰,说明存在更好的有序结构。从图 1 可见, $\theta = \frac{1}{3}$ ML(单层)时,出现两个很宽的吸收峰,到 $\theta = \frac{1}{2}$ ML 时,LEED 得出 $C(4 \times 2)$ 结构(见图 2(b))。在 1936 cm^{-1} 有一个明显的峰,但从其宽度看, $C(4 \times 2)$ 的有序程度并不好。可将图 1 的结果改画成图 3 的形式。从图可明显看出 θ 从 0.33 增至 0.40 时, C—O 频率改变达 60 cm^{-1} 。这种变化不可能是 CO 吸附分子间相互作用的结果,可认为是从 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$ 的三度凹位吸附转变成 $C(4 \times 2)$ 的二度桥位所致。在低温(90 K)情况下, $\theta > 0.5$ 时,LEED 图显示六角形超格子结构,增加 θ ,使 $C(4 \times 2)$ 结构进一步压缩并转动,最终形成弥散的“ 2×2 ”(见图 2(c))的重叠

衍射图。此时出现三个新的模 1893、1996 和 2097 cm^{-1} 。1893 cm^{-1} 可归之为三度凹位的

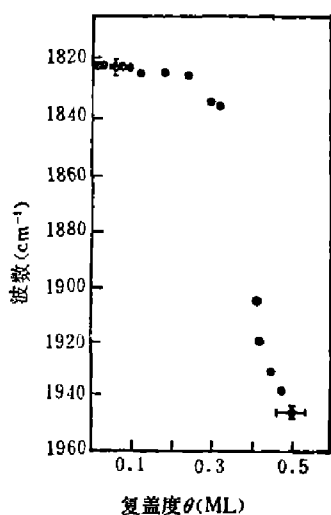


图3 CO/Pd(111)在300 K时频移与复盖度的关系

C—O 模, 而 2097 cm^{-1} 为顶位吸附。频率指证的复杂性在于 θ 增加时, 吸附分子间相互作用同时增强, 也要引起频移。对 1996 cm^{-1} 存在两种解释, 一是存在另一种三度凹位吸附, 这是由于 fcc(111) 的体内结构具有 ABC 周期, 所以有半数三度凹位的下面是 B 层原子的顶位, 而另一半要到 C 层才被原子补满。另一个可能性是与表面钯原子形成非对称的键, 这种红外活性的 Pd~C 模比之对称键的模, 其频率较高。

除吸附位之外, 吸附分子的取向(垂直、倾斜或平卧的吸附状态)亦是久感兴趣的问题。对 CO/Pd(210) 的研究表明, 吸附位最可能在第一层与第二层原子构成的桥位上, 从(210)面的结构推出 CO 线型分子与表面法线成 18° 角。CO 的倾斜吸附已为不同的实验所证实^[5,6], 所得结果相仿。

由单晶表面得出的振动模与吸附位之间的明确无误的关系, 完全可用到喷涂薄膜、负载金属催化剂和基体隔开的小分子集团。CO 在过渡金属和贵金属催化剂上吸附的振动谱研究可参见文献[7]。

3. 用振动谱考察电子结构

吸附引起内部模频移的机制主要有三个: (1) 由于表面与吸附物的成键作用, 使吸附物内部模的力学性质重整化; (2) 振动偶极子在表面内产生镜像, 这两者形成相互作用; (3) 表面与吸附物之间存在电荷转移, 引起内部键的较大变化。机制(2)的性质较为经典, (1)与(3)有某种内在联系, 机制(1)可能与物理吸附对应, 而机制(3)与化学吸附对应。后者在具有“施主”的共吸附实验中常见到很大的频移。这种效应的理论描述是反键模型^[8]。对 CO 的吸附示于图 4。CO 分子与金属表面形成两种电荷转移, 一种是 CO 的 5σ 分子轨道进入金属表面, 另一种是金属的 d 电子由“反键”进入 CO 的 $2\pi^*$ 空的分子轨道。因为 5σ 是弱键, 而 $2\pi^*$ 是强的反键, 因此 C—O 键削弱。C—O 伸缩振动模频移的数值反映金属电子“反键”给 $2\pi^*$ 分子轨道的程度。对于 CO/Pd 获得 C—O 频率在 2100~1800 cm^{-1} 范围内, 与理论预计的 $2\pi^*$ 充填 0.4~0.6 电子的结果相符^[9]。共吸附实验亦证实上述模型。具有强的施主作用的碳氢化合物与 CO 共吸附时, 频率下降约 100 cm^{-1} ^[10]。如与有受主作用的氧共吸附, 频率就相对地较高, 当 CO 与 K 共吸附在 Pt(111) 面时, C—O 模竟可降到 1400 cm^{-1} ^[11]。表面与吸附物之间的电荷转移, 必然导致静电相互作用的改变, 对单个非极性分子(如 CO)的吸附, 理论得出频率下降 10~20 cm^{-1} , 所以这是一个不可忽略的效应。

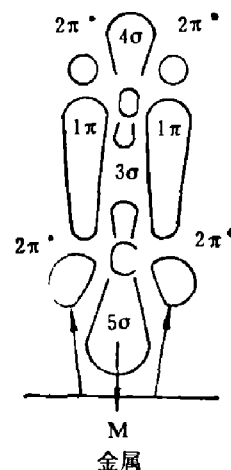


图4 CO 吸附时电荷转移示意图

4. 吸附物之间的侧向相互作用——复盖度引起的频移

所有上述讨论基于单个吸附分子与表面的相互作用。改变复盖度观察内部模的频率变化, 重点考察复盖度引起的吸附位变化与频率的关系。但除了吸附位引起的频移, 复盖度增加时, 频率有相应的升高, 这与吸附物之间的相互作用有关。

侧向相互作用主要有两种机制: 一是振动耦合, 它可以是偶极子-偶极子通过空间的直

接耦合^[12], 亦可是偶极子之间通过金属电子的耦合^[18]。前一种耦合应包括它们的镜像耦合。如果考虑到偶极子之间的共振效应而使振动极化率有较大值, 理论与实验可符合得很好^[14]。这是偶极子通过电动力学过程形成的频移。另一种是两个相邻分子通过分子轨道形成短程耦合。由于改变一个分子的力常数对另一个有影响, 实验难以区分这两种耦合引起的频移效应, 理论就无法受检验。第二种机制是化学效应和静电效应, 可以设想, 复盖度增加后, 吸附分子之间的距离减小, 由于它们竞相从表面取得“反键”电子, 从而使转移到每个分子的反键轨道的电荷量减少, 频移因此减少, 这可解释一些实验结果^[15]。如前所述, 电荷转移引起静电频移, 由此影响相邻分子间的相互作用而导致可观的频率上升^[10]。在高复盖度情况下, 还要考虑分子间的斥力相互作用, 由于分子轨道的明显交叠, 会降低 $2\pi^*$ 轨道的充填程度。可从吸附物与表面之间结合能的降低来证明这一点。CO/Pd(001)的 EELS 测量得出, C—Pd 伸缩模在 $\theta \leq 0.5$ 时, 固定在 $\sim 340 \text{ cm}^{-1}$ 。 θ 增加到 0.8 时, 此值下降到 $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ 。 $\theta = 0.5$ 开始的变化是由于 CO 分子在(110)方向的压缩导致分子间斥力增加。

利用同位素效应可区分由振动耦合和化学效应引起的侧向频移的数量。原理如图 5(a) 所示。保持总的复盖度不变, 改变 ^{12}CO 和 ^{13}CO 的相对含量, 分别测定 $^{13}\text{C}-\text{O}$ 的频率(ν_L)和 $^{12}\text{C}-\text{O}$ 的(ν_H)。当 ^{13}CO 的吸附量从纯粹是 ^{13}CO 同位素逐渐减少到稀薄量时, 测得的频率变化即由振动耦合所致, 这是由于两种同位素分子之间的振动频率失配所致。当 ^{13}CO 吸附量减少时, ^{13}CO 分子之间的偶极子逐渐退耦。但在整个过程中, ^{13}CO 与 ^{12}CO 间仍有不变的轨道电子耦合, 同位素效应对此无实质性作用。稀薄 ^{13}CO 的频率与总复盖度趋近零时的频率差, 就是由化学效应引起的侧向频移, 对 ^{12}CO 的 ν_H 有类似的结果。从图 5(b) 可见, 稀薄 ^{12}CO 的频率与纯 ^{13}CO 的在 θ 较高时, 它们的数值较接近, 表明两者并非绝对失配, 仍有某种程度的耦合。

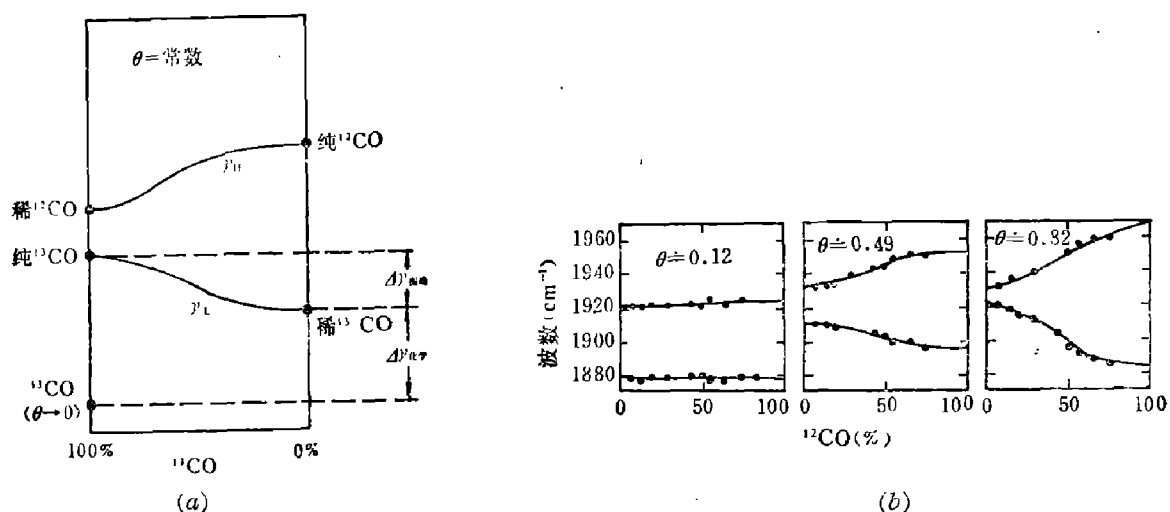


图 5 保持复盖度不变、 ^{12}CO 和 ^{13}CO 以不同比例混合、从总频移区分振动耦合与化学效应的贡献
(a) 原理示意图 (b) 复盖度不同时, C—O 频率与同位素组成的关系

Pd(001) 吸附 $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ 在 90 K 的实验得出, $\theta = 0.8$ 时, 95 cm^{-1} 的总侧向频移中有 $\sim 35 \text{ cm}^{-1}$ 是振动耦合所致, $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ 起源于化学效应。精确测定复盖度与侧向频移的关系是困难的, 因为在较低复盖度时, 存在有序化效应, 而在较高复盖度时, 存在共格—非共格相变。

5. 用振动谱观测有序-无序及共格-非共格相变

鉴于吸附物内部模对侧向相互作用敏感,而且由电动力学作用控制的偶极子振动耦合,会有长程作用的性质。原则上,可通过这种频移观测有序-无序和共格-非共格的相变。Pd(001)面在高温(330~370 K)时的CO吸附可作为一个例子。复盖度用平衡的CO气体压强精确控制,高温下可获得大的表面迁移率,便于结构的有序化。实验结果示于图6。在370 K, $P_{CO}=4 \times 10^{-5}$ Pa时,出现C(4×2)-R45°结构,同时1949 cm⁻¹吸收峰的半宽度明显减小,相应于吸附物的吸附位和间距更为一致,表明振动谱对有序-无序相变的观察是灵敏的。在 $\theta \geq 0.5$ 时,预期出现的有序-无序相变未见到,却出现1962 cm⁻¹的第二峰,可认为这是共格-非共格相变,而且两种畴同时并存。这种相变发生在 θ 变化很小的范围内($\theta=0.50$ 到0.52),说明反应极灵敏。复盖度增加使分子间距减小,在原格受压缩情况下,吸附位不再有规整结构,反键的电荷转移就明显减少,导致较大频移。由于非共格的压缩造成的吸附位偏移有大的化学效应,使频率随复盖度的变化率很大。

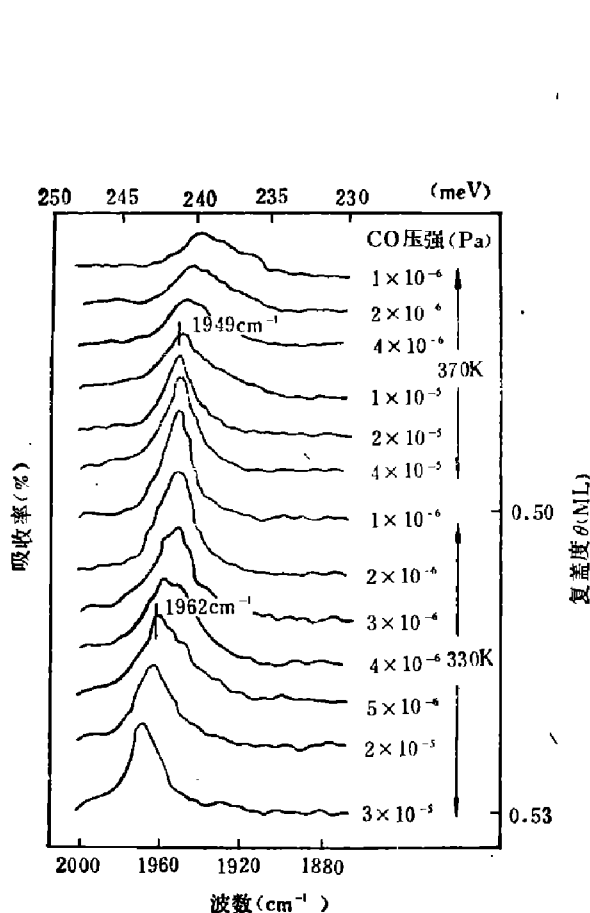


图6 CO/Pd(001)在330~370 K 和不同平衡CO压强下的有序C(4×2)-R45°结构(1949 cm⁻¹)及随后形成的非共格结构(1962 cm⁻¹)

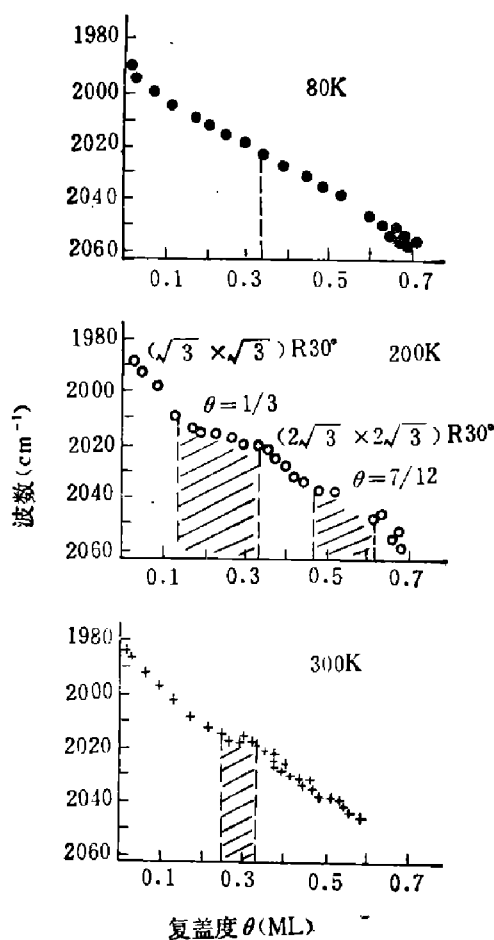


图7 在不同温度时CO/Ru(001)频率与复盖度的关系(阴影部分表示LEED观测到的有序结构)

6. 观察有序的岛生长

鉴于C—O频率与复盖度(即分子间距)密切有关的特征,可用来监视岛的生长^[17]。以CO/Ru(001)为例作说明,见图7。80 K时,由于表面迁移率低,频率随复盖度有近乎线性的变化。对200 K的吸附,出现两个明显的坪,与它们对应的LEED图得出各为($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30°和($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)-R30°的有序结构。阴影部分表明, $\sqrt{3}$ 结构在 $\theta=0.12$ 时

已出现,直到 $\theta=0.33$ 。由此表明,吸附以岛的形式生长。在 300 K 时, $\sqrt{3}$ 结构要在较高的复盖度才出现,而 $2\sqrt{3}$ 结构不复存在。对 80 K 的吸附,如在 350 K 退火以克服扩散势垒,并再度冷却到 80 K,原来存在的一个峰分裂成两个,频率较高的一个峰属于 $\sqrt{3}$ 结构,说明退火后有序岛已形成。低频模可能来自岛的边界分子的振动,也可能是岛之间的无序分子形成的。理论计算表明前者可能性较小,假设岛有相同的尺寸,把高频模的半宽度与偶极子耦合模型计算的结果作比较,得出 80 K、 $\theta=0.14$ 时,岛的平均直径是 $30\sim 50 \text{ \AA}$ 。

7. 振动谱线型与半宽度的应用

通过高分辨的测量得出振动谱的细节,从线型和半宽度亦可获得吸附物与表面及吸附物之间相互作用的重要信息。问题是决定谱线形状的各种机制不易由实验方法加以区分。一般而言,线宽有两种机制:一种是均匀增宽,由于吸附物内部模与基体声子的耦合,前者向后者弛豫,导致内部模的阻尼^[19]。理论计算表明,C—O 模的均匀增宽可忽略,因为它的频率远高于最高的基体声子频率。至于基体原子与 C 的外部模(常在 $400\sim 500 \text{ cm}^{-1}$),由于不易获得高分辨的实验结果,尚无实验报道。除了上述内部模向外部模或表面声子作力学弛豫引起的寿命增宽之外,内部模产生电子-空穴对也是一种弛豫机制^[19]。对于 CO 吸附于金属表面,其 $2\pi^*$ 轨道向费密能级靠近并与金属电子部分交叠,这种共振态由于 C—O 振动形成 $2\pi^*$ 轨道的周期性充填和抽空。电荷在费密能级附近的涨落,即电子-空穴对的产生,导致内部模的阻尼。内部模的寿命与电荷涨落量的平方成反比,即与反键强度明显有关。这种增宽机制应有下述性质:(1)当吸附位依次从顶位到桥位到三度凹位时,反键强度依次增加,从而半宽度亦依次增加;(2)当吸附位相同而复盖度增加时,由于反键电子间的竞争,应使半宽度减小。这方面的实验结果列于表 2。

表 2 吸收峰半宽度(FWHM)与吸附位和复盖度的关系

吸 附 位	金 属 面	结 构	复 盖 度	频 率(cm^{-1})	FWHM(cm^{-1})
顶 位	Pd(111)	" 2×2 "	~ 0.75	2097	9 ± 0.5
	Ru(001)	$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})-R30^\circ$	0.33	2021	8 ± 0.5
桥 位	Pd(111)	—	0.60	1961	14 ± 1
	Pd(001)	$C(4\times 2)-R45^\circ$	0.50	1949	13 ± 1
凹 位	Pd(111)	$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})-R30^\circ$	0.33	1849	17 ± 1

CO 吸附在 Pt(111) 面的 FWHM 在桥位时比顶位时大 4.5 倍^[20]。另一种机制是非均匀增宽,可认为这是激发集合振动模的共振增宽。非均匀增宽来自各吸附分子的振动频率存在非均匀分布。这种频率分布由吸附位的非一致性和分子间距的非一致性引起的。当复盖度较低而吸附表面迁移率较小时,在一定的分子间相互作用下,可看到明显的非均匀线型。图 8 是其示意图。其中(a)表明低迁移率时,吸附多数是无序的,线型为非对称的。低频端的延伸是随机分布的吸附物之间振动耦合的结果。分子间具有斥力作用时,增加表面迁移率导致线型的对称化,见(b),此时分子间距有极大值。当分子间是引力作用时,发生岛状吸附,此时谱线分裂成两个峰,各自代表岛吸附和随机吸附。(c)表示存在较大的岛,此峰也含有明显的不对称,这与岛的大小(边缘效应)有关。岛较小时,分裂不明显,见(d)。(e)表示完全有序的线型。

线宽还可考察有序-无序的相变。CO/Ru(001)在不同温度时,线宽与复盖度的关系见

图 9。由图 9 可知线宽的变化可灵敏地指示有序化的程度。对不同温度时的线宽作比较, 表明即使在 80 K, 仍存在某种程度的有序。

最近报道了用 EELS 的碰撞散射测定 Ni(001) 清洁表面的集合振动模即表面声子的色散关系^[21]。其精度与中子散射法测体内声子的相仿。如果有强的远红外源, 用 IRAS 研究清洁表面声子的细节, 由此了解电子与声子的耦合, 对低维结构的研究十分有益。

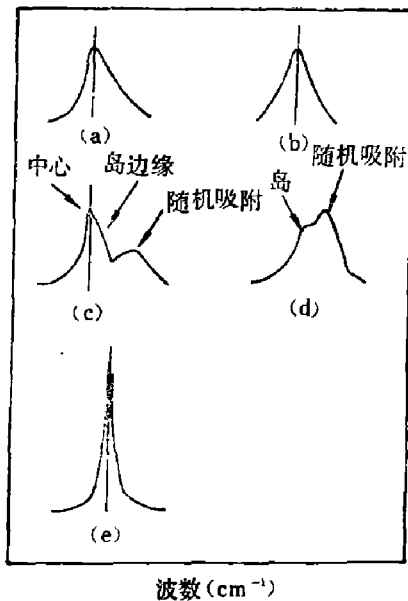


图 8 非均匀增宽线型示意图

上述讨论只涉及振动谱的频率和谱线宽度, 足以取得丰富的表面信息。如果进一步研究吸收强度(即谱线面积)应能获得更多的知识^[13, 17, 22]。这方面研究相对较少。谱线面积(即积分吸收强度)与振动模的动态极化率有关。这一强度并不随复盖度作线性增加, 当复盖度超过一定数值时, 由于分子间相互作用而出现退极化, 其强度会逐渐下降。吸附的有序化也使分子退极化从而使强度减小。尽管已了解这些定性关系, 强度与动态极化率的定量关系仍是有待解决的问题。

三、用作表面研究的光声谱

光声谱(PAS)历来用于低反射率固体(绝缘体、半导体等)和复杂材料(如生物、医药样品等)的研究。近来认为用光声谱研究表面振动谱也是灵敏的。光声谱的基本过程是样品吸收入射光子而形成激发态, 它至少有一部份作无辐射衰变, 导致声子的激发, 然后用声学方法接收。振动谱用入射光的频率调谐来测定。通常还采用光强调制, 以获得相当于差谱的结果。其一般原理可见文献[23, 24]。

振动模用 IRAS、SERS 或 EELS 测量时, 经常遇到吸收截面或散射截面过小, 测量到

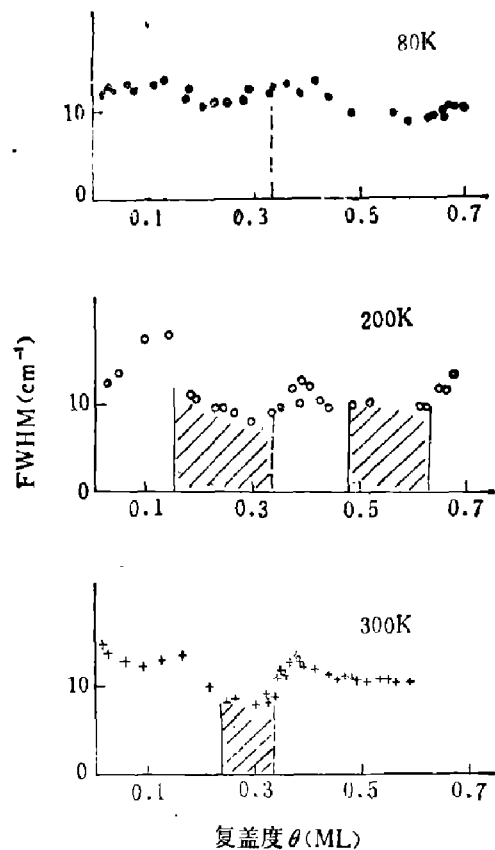


图 9 CO/Ru(001)在不同温度、不同复盖度下 C—O 红外吸收峰的半宽度(阴影部分表示 LEED 观察到的有序结构, 仪器分辨率为 2.5 cm^{-1})

的信号只是背景信号上很小部分的变化(通常为 10^{-3} 量级)。但 PAS 所测量的与大量非吸收的能量无关,只要求基体表面在吸附物的振动频率处没有明显的吸收,也就是在吸附物的共振频率上,基体表面有高反射率或透射率,就可达到 PAS 的高灵敏测量,对 θ 约为 0.01 的亚单层测量是可以达到的,对多层吸附以及较厚的淀积层,更是 PAS 所长。此外,在高的气体压强下或液相-固相界面,同样可很好地测量。早在一个世纪前就知道粉末或多孔材料可获得强的 PAS 信号。总之, PAS 的一大优点是对样品环境适应性强,未作处理即可测量。

用作高灵敏度探测时, PAS 受限于光源的强度,对相干的、波长平滑可调谐的红外光源, PAS 有极好的应用前景。

由于 PAS 不是简单的偶极子振动激发,选择定则的限制较少,能测到的振动模较多,这是优点。但模多了不易逐个证认。

由于 PAS 的过程复杂,作强度分析更不容易,涉及一系列的热学、光学和声学性质。

当前,用 PAS 研究表面振动谱的工作还在发展。最近报道了 Ag 薄膜吸附 SF_6 和 NH_3 的工作^[25]。图 10 是 SF_6/Ag 的结果,亚单层时 CO_2 激光调谐到 938 cm^{-1} 时出现共振吸收,但 FWHM 宽达 20 cm^{-1} ,可能由低复盖度时存在不同的吸附位和不同的化学效应所致。当 $\theta \geq 1$ 时,振动谱变得尖锐而峰位移到 940 cm^{-1} ,相当于固态 SF_6 的 ν_3 。图 11 表示 NH_3/Ag 在吸附过程中的结果,同时观测 PAS 和 XPS 信号以资比较。 CO_2 激光频率调谐到近于 NH_3 的 ν_2 (1060 cm^{-1}), 时,出现 PAS 信号强度比 SF_6 的要弱三倍,这与固有的吸收截面有关。这一实验所用的声学测量装置相当简单,示于图 12。

PAS 用于较厚结构层测量是 Al 的阳极氧化工作^[26]。图 13 表示不同偏振得出的 PAS,表明 PAS 还是对称性灵敏的。同时可见,阳极氧化与自然氧化不同,两者不仅有较大的强度差别,而且在 948 cm^{-1} 的共振频率也有一定差别,表明两者的结构并不相同。

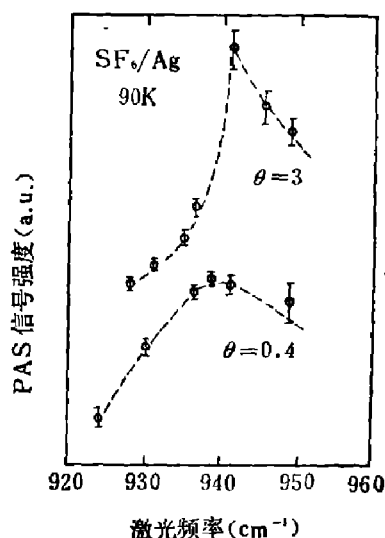


图 10 PAS 测量的 $\text{SF}_6\nu_3$ 振动谱

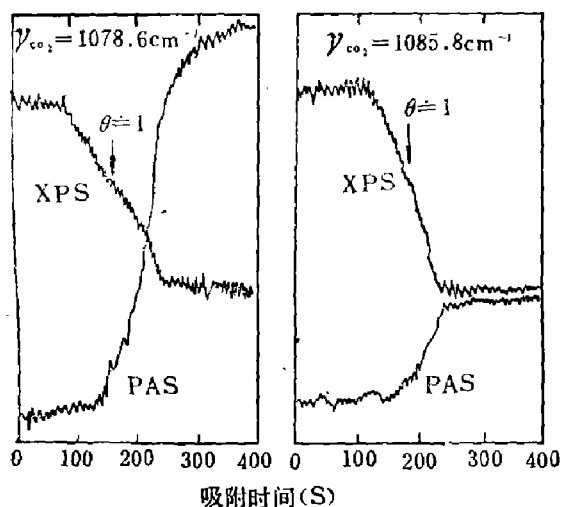


图 11 NH_3/Ag 的 XPS- $\text{Ag}(3d_{5/2})$ 和 PAS 信号随 NH_3 吸附量的变化

(CO_2 激光强度均为 1.03 W , T 为 90 K 最终, Q 约为 2.7)

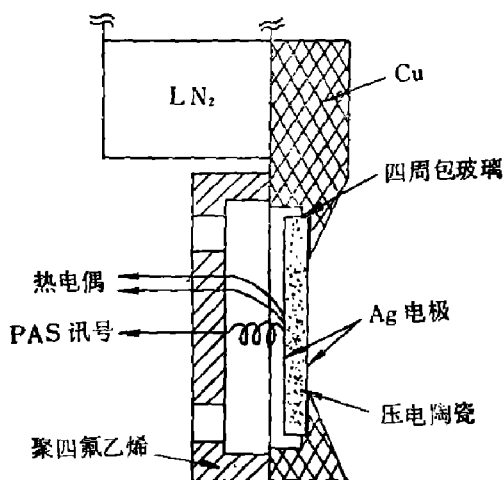


图 12 PAS 组件示意图

(压电陶瓷片 $\phi 10\text{ mm}$, 厚 1 mm)

PAS 的高灵敏度还表现在它能测到基频的泛音和混频^[27]。以 Xe 弧灯作为近红外源,

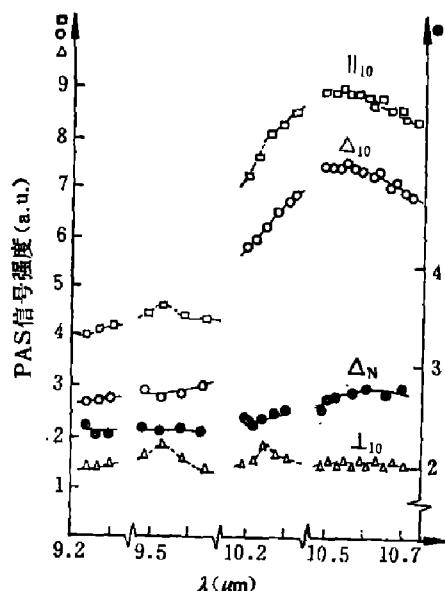


图 13 0.04 mm Al 箔的阳极氧化和自然氧化

(\parallel_{10} 、 \perp_{10} 各为 \parallel 和 \perp 偏振入射光得到的 PAS 信号, $\Delta_{10} = \parallel_{10} - \perp_{10}$, ΔN 是自然氧化层两种信号的差谱)

□ } 10 V 氧化
○ }
● } 自然氧化层
△ }

用 FT 作分光系统, 对 $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ 的金属羰基化合物的测量, 除了 C—H 伸缩基频外, 还测到它的倍频, C—H 与 C—O 的基频混合, C—H 与苯环 C—O 的混频, 和其它苯环频率的混频。还对 Si 的表面作了研究, 得出阈值波长相当于 1.2 eV 的能隙, 并看到 O—H 伸缩模的高次倍频和 O—H 与 H—O—H 的剪形膜的混频。说明表面存在 H_2O 分子。由于后者出现双线, 认为 H_2O 以不同状态吸附在 Si 面上。

PAS 用作复杂系统的表面指纹鉴定也有一定效用^[28]。研究 HCN/ NH_3 /Fe 系统的腐蚀, 用 FT-IRPAS 和 XPS 推断由于腐蚀在表面形成的化合物可能有四种, 它们是 $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$ 、 NH_4CN 、 $Fe(NH_4)_2(CN)_4$ 和 $(NH_4)_yFe_x[Fe(ON)_6]$, 其中 $2x + y = 4$ 。

尽管 PAS 的分辨率差, 但用白炽灯作光源滤去 $1 \mu m$ 以上红外辐射, 直接辐照掺 Al 的 VO_2 多晶, 在 320 K 测到一个明显的二级相变, 在 350 K 和 370 K 左右还看到另外两个相变^[29], 其实验装置很简单。由于 PAS 信号与样品的热学性质密切有关, 而后者又与

样品的原子结构(其大小和形状)直接有关, 所以用 PAS 测量吸附单层的结构变化应是灵敏的。

四、结 语

近年的研究表明, 振动谱是研究表面科学的有力工具。采用 IRAS 技术, 不仅使样品的损坏程度最低和测量设备相对简单, 而且其最大优点是具有极高的分辨率, 从而取得丰富的信息, 能测到原子结构或电子结构的细微变化。如能研制成强的中、远红外光源(例如专用的同步辐射), 就可测量表面声子谱, 有益于清洁表面的研究, 同时还有助于了解电子-声子相互作用。由于入射光子的能量很低, 不至于产生强烈的表面状态扰动, 因此可用 IRAS 测量表面的动态过程。这种实验的兼容性, 使它可以与研究表面的其它手段同时操作, 以获得更全面的知识。

PAS 作为 IRAS 的互补, 特别适用于粉末, 多孔表面的测量, 也适于大分子复杂系统的研究, 对实用表面系统的研究特别有利。由于 PAS 谱还与表面的热学和声学性质有关, 能提供更多的定性信息, 在这方面需要做进一步的基础研究。

参 考 文 献

- [1] Willis R. F. (ed.), *Vibrational Spectroscopy of Adsorbates*, Springer, 1980.
[2] Candano R. et al. (eds.), *Vibrations at Surfaces*, Plenum, 1982.

- [3] Ibach H. and Mills D. L. (eds.), *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic, 1982.
- [4] Bradshaw A. M. and Hoffmann F. M., *Surf. Sci.*, **72** (1978), 513.
- [5] Madey T. E. and Yates Jr. J. T., *Surf. Sci.*, **76** (1978), 397.
- [6] Hoffmann P., et al., *Solid State Commun.*, **42** (1982), 645.
- [7] Sheppard N. and Nguyen T. T., *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*. Vol. 5 (Eds.: B. J. Clarke and R. E. Hester), Heyden, 1978.
- [8] Blyholder G., *J. Phys. Chem.*, **79** (1975), 756.
- [9] Bagus P. S. and Roos B. O., *J. Chem. Phys.*, **75** (1981), 5961.
- [10] Ibach H. and Somorjai G. A., *Appl. Surf. Sci.*, **3**(1979), 293.
- [11] Garfunkel E. L., et al., *J. Phys. Chem.*, **86** (1982), 310.
- [12] Hammaker R. M., et al, *Spectrochim., Acta*, **21** (1965), 1295.
- [13] Moskovits M. and Hulse J. E., *Surf. Sci.*, **78** (1978), 397.
- [14] Persson B. N. J. and Ryberg R., *Phys. Rev.*, **B24** (1981), 6954.
- [15] Ortega A. et al, *Surf. Sci.*, **119** (1982), 79.
- [16] Efrima S., *Surf. Sci.*, **L29** (1982), 114.
- [17] Pfnür H. et al, *Surf. Sci.*, **93** (1980), 431.
- [18] Chabal Y. J. and Sievers A. J., *Phys. Rev. Lett.*, **44** (1980), 944.
- [19] Persson B. N. J. and Persson. M., *Solid State Commun.*, **36** (1980), 175.
- [20] Kræbs F. J. and Lüth H., *Appl. Phys.*, **14** (1977), 337.
- [21] Lehwald S. et al., *Phys Rev. Lett.*, **50** (1983), 518.
- [22] Persson B. N. J. and Ryberg R., *Phys. Rev.*, **B24** (1981), 6954.
- [23] Rosenwaij A., *Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy*, Wiley, 1980.
- [24] Patel C. K. N. and Tam A. C., *Rev. Mod. Phys.*, **53** (1981), 517.
- [25] Chuany T. J. et al., *J. Vac. Sci. Tech.*, **A1** (1983), 1236.
- [26] Kansfad S. O. and Nordal P. E., *Appl. Surf. Sci.*, **5** (1980), 286.
- [27] Hatale M. and Lewis L. N., *Appl. Spectr.*, **36** (1982), 410.
- [28] Gardella J. A. Jr., et al., *Appl Spectr.*, **36** (1982), 570
- [29] Siqueira M. A. A., et al., *J. Appl. Phys.*, **51** (1980), 1403.

THE VIBRATIONAL SPECTROSCOPY AND THE PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY OF THE SURFACE ADSORBATE

ZHU ANGRU

(Modern Physics Institute, Fudan University)

ABSTRACT

Various experimental measurements used for studying surface phonon and the adsorbate vibrational mode are briefly compared. Among them the recent results obtained from the infrared reflection-adsorption spectroscopy are reviewed with emphasis. It may not only be used for the fingerprint of adsorption species, but also respond to the short-range structure (e. g. adsorption site and the tilt angle of the adsorbate, etc.) and the long-range structure (the phase transitions of the order-disorder and the commensurate-incommensurate, etc.). Besides, the electronic structure of the adsorbate and surface can be investigated by internal modes and the "frustrated" modes. The information of the intermolecular coupling can be obtained with the high resolution measurement. Physical mechanisms which give rise to the frequency shifts are discussed. The recent achievements of the photoacoustic spectroscopy in the study of surface adsorbate are reviewed as well.