第38卷 第2期 物 理 学 报 Vol. 38, No. 2
1989年2月 ACTA PHYSICA SINICA Feb., 1989

光学二次谐波法研究银表面吸附吡啶分子的特性

李 乐 俞公达[1)] 董抒雁 王恭明 章志鸣
(复旦大学激光物理研究室)
1988年7月12日收到

在大气和超高真空环境下，用光学二次谐波法对银膜及抛光银表面吸附吡啶分子的实验研究表明，银膜表面存在的微尺度活性位对分子吸附起关键作用.

一、引 言

金属表面的光学二次谐波产生 (surface second-harmonic-generation, 缩写为 SHG) 现正受到广泛重视. 由于表面二次谐波信号仅来自表面附近一极薄层原子或分子的贡献，因而被当作一有希望的方法而应用于表面研究领域，特别是探测金属表面的吸附质[1-5]. 一般常用吡啶 (Pyridine) 分子作为吸附质[6-9]. 但是，由于各实验室条件各不相同，在研究的某些重要方面存在着不统一的结论. 其中之一就是金属表面(特别是银)吸附吡啶分子的关键因素是什么? Pockrand 等人[10]在他们有关冷凝银表面吸附吡啶分子的表面增强喇曼散射 (surface enhanced raman scattering, 缩写为 SERS) 研究中得出结论: 虽然与银表面上凝聚吸附的体相吡啶分子对应的 SERS 信号在表面温度达 200K 时因脱附而消失，但对应于化学吸附的吡啶分子的 SERS 信号却可以一直存在到更高的温度，表明化学吸附的吡啶分子并不随凝聚吸附的体相吡啶分子一起从表面脱附. 然而，Eesley[11] 却获得相反结论. 他将一抛光多晶银表面暴露 4L($1L = 10^{-6}$Torr · s) 的吡啶，然后观察 $1032cm^{-1}$ 喇曼信号强度随表面温度的变化，同时在质谱仪上观察吡啶分子的质谱信号. 当表面温度升高到 220K 时，观察到该喇曼信号强度下降并消失，同时在质谱仪上出现吡啶分子的脱附信号，表明银表面上的吡啶分子发生了一次性完全脱附. 最近报道在大气和室温条件下用 SHG 方法观察到吡啶分子在银膜表面的吸附[12]. 比较这些实验，令人感兴趣的是，所有这些实验所用银样品的表面处理方式各不相同，导致实验结果不同. 为此，本文报道利用光学 SHG 方法对各种不同类型的银表面吸附吡啶分子所作的较为系统的研究，以期望对这些各不相同的结论给出一个较完整的统一的解释.

---

1) 苏州大学物理系.

二、实 验

在我们实验中，选取以下三种不同类型的银表面：多晶抛光银表面，普通真空(10^{-6}Torr)蒸镀银膜(厚度为500 Å)，以及超高真空(10^{-10}Torr)蒸镀银膜表面作为研究对象．这些银样品的纯度都为99.99%，有关普通真空蒸镀银膜的制备以及多晶银表面的抛光程序已有详细叙述[12]．

测量金属表面反射光学二次谐波的实验装置如图1所示．超高真空室的背景真空度为3×10^{-10}Torr．真空室两侧大观察窗作通光之用．样品架温度可通过液氮冷却到120K低温，也可以通过电热丝加热到400K高温．将普通真空镀银膜以及抛光银块置于超高真空室内，然后用Ar^+轰击样品，对表面作清洁处理，去除银膜表面在蒸镀过程中以及抛光银块在暴露大气时受到的杂质污染．在超高真空室内制备银膜时，通电加热盛有纯度为99.99%的银粒的蒸发源(EB)，从2.5—5A/s的速率在抛光银基板上蒸镀厚度约200 Å的银膜．镀膜时，系统真空度不低于10^{-9}Torr，并且由于在蒸发源四周安装了屏蔽筒，因而保证了镀膜时整个超高真空系统不受蒸发源污染．镀膜过程中银基板温度置于室温(300K)．

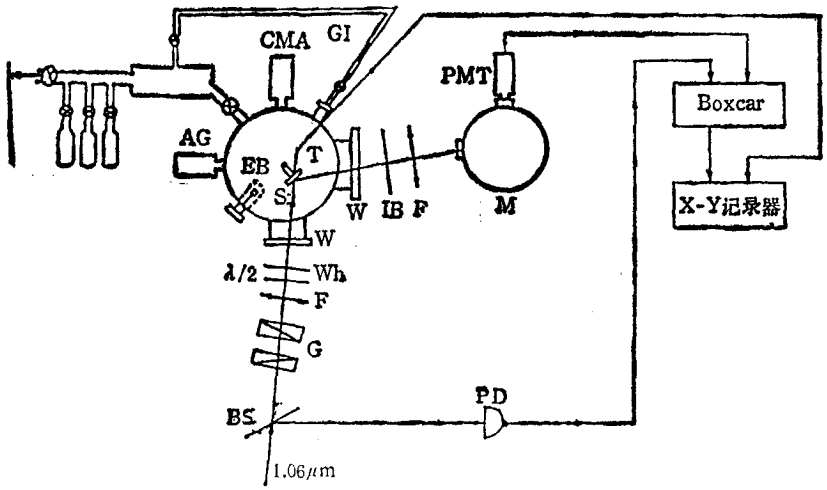

图1 超高真空腔体及光学SHG测量装置示意图

BS为分束片；G为Glan棱镜；F为透镜；Wh为可见光衰减片；W为窗口；EB为蒸发源；S为样品；AG为氩离子枪；T为热电偶；CMA为筒镜分析器；JB为红外衰减片；M为单色仪；PMT为光电倍增管；PD为光电二极管；GI为气体导入系统

作光学测量时，从调Q-YAG激光器输出的波长为1.06μm脉冲激光束经Glan棱镜起偏并经透镜会聚后以p-偏振方式及45°角入射于银样品表面，在光束的反射方向收集波长为0.532μm的倍频信号光．样品表面光束直径约1mm．每个光脉冲能量控制在2mJ左右．光脉冲脉宽为10ns．在这一功率密度下，可以获得足以检测的来自金属表面的光学二次谐波信号，而不致对金属表面产生不必要的光致热效应．为减少测量过程中杂散光的干扰，整个测量系统置于一暗室之内，并用一单色仪对信号光进行选频，另外还在入

射光路上置放了一块隔可见光但透红外光的滤光片．为提高信号光的收集效率，在单色仪前放置了一会聚透镜．将单色仪的出缝调在 0.532μm 波长位置，用光电倍增管探测二次谐波信号，然后送入 Boxcar 积分器取积分平均，最后在记录仪上记录下来．由于银表面具有较高的反射系数，因此基频光在经表面反射后仍有相当的能量．为防止这一残余基频光对光信号接收系统可能造成的不必要的损伤和干扰，在反射光进入单色仪之前就用一隔 1.06μm 的衰减片将基频光吸收掉，但它对 0.532μm 的倍频光信号的衰减却很小．

实验发现，处于室温状态的普通真空镀银膜以及超高真空镀银膜在暴露了约 3L（真空规管未作绝对定标校正）的吡啶分子后，显示出明显的对吡啶分子的吸附活力．实验测得，对普通真空镀膜银表面，在暴露了吡啶分子后，表面光学 SHG 信号的相对增长约为 50%，而对于超高真空镀膜银表面，测得这一信号的相对增加约为 43%．在我们实验中，总的实验测量误差在 20% 左右，因而信号的这一变化是可信的．

然而，当我们将同是处于室温的并经 Ar^+ 清洁处理的抛光银块暴露同样的 3L 吡啶分子后，却并未发现其表面 SHG 信号有任何变化．即使将样品表面温度降到约 200K 时也无迹象表明有吡啶分子在表面产生吸附．

另一方面，如果将超高真空镀膜银表面温度升高到 400K 并维持在这一温度退火 30min，然后再冷却到室温，这时若再暴露 3L 的吡啶分子，却观察不到表面 SHG 信号因吡啶分子在银表面的吸附而产生的变化．

类似的实验研究还曾在大气环境下做过[12]．仍然测量银表面反射的光学 SHG 信号．测量装置基本上如图 1 所示，只是少了超高真空系统．吡啶分子吸附层的制备方式也有所不同，在高速旋转的银样品上滴少许吡啶/乙醇（体积之比为 1:50）混合液．在旋转离心力的作用下液滴在表面均匀铺开．由于混合液中的乙醇分子快速从表面脱附[12]，这样便在银表面留下均匀分布的吡啶吸附层． 银样品仍为抛光多晶银块和普通真空蒸镀银膜，作为补充还对抛光光学玻璃和熔石英进行了研究．实验测量结果表明，与在超高真空环境下获得的结果相类似，室温下的银膜显示出对吡啶分子一定的吸附能力而抛光银表面则缺乏这种活性，表现在前者 SHG 信号在吡啶分子吸附前后相对增长 75%（大于总的实验误差 26%），而后者的信号相对变化在实验误差范围内．需要指出，这里的 26% 实验测量误差包含了为制备吡啶吸附分子层而将银样品从测量光路上取下而后又原位装上所引进的误差．同样，对玻璃以及石英在室温下也观察不到因吡啶分子吸附而引起的表面 SHG 信号的变化．此外，还发现在一相当长时间内，吡啶分子在银膜表面的吸附是稳定的．

三、讨论及结论

为讨论方便，我们将以上实验结果列于表 1 中．以前，有关吡啶分子在银表面吸附的光学方法研究或是在电化学槽内通过电化学反应进行，或是在低温银表面上完成．本文报道在大气和超高真空环境下成功地应用光学二次谐波产生法探测到室温条件下吡啶分子在银膜表面的吸附．

表 1 吡啶分子在各种银表面及玻璃和石英表面吸附的光学 SHG 测量结果

样 品	吡啶吸附层制备方式	光学 SHG 信号相对变化 (%)	实验环境
抛光银块	离心甩滴	0	大气,室温
普通真空银膜	同上	75	同上
超高真空银膜	3L	43	超高真空,室温
退火银膜	3L	0	同上
抛光银块	3L	0	同上
抛光银块	3L	0	超高真空, 200K
普通真空银膜	3L	50	超高真空, 300K
熔石英	离心甩滴	0	大气,室温
玻璃	同上	0	同上

由非线性光学原理,吸附分子对表面光学 SHG 信号的贡献可作如下考虑,设金属(例如银)表面在分子吸附前后的表面非线性极化率分别为 $\chi^{(2)}_{s,m}$ 和 $\chi^{(2)}_{s,e}$, 两者满足

$$\chi^{(2)}_{s,e} = \chi^{(2)}_{s,m} + \chi^{(2)}_{s,a} + \chi^{(2)}_{s,I} \tag{1}$$

式中 $\chi^{(2)}_{s,a}$ 和 $\chi^{(2)}_{s,I}$ 分别为吸附分子(例如吡啶)本身的非线性极化率和分子与金属表面相互作用产生的附加非线性极化率. 若单个吸附分子对光学二次谐波的贡献为 $\alpha^{(2)}$, 于是有

$$N\alpha^{(2)} = \chi^{(2)}_{s,a} + \chi^{(2)}_{s,I}. \tag{2}$$

这里已假设 $\alpha^{(2)}$ 中同时包含了分子本身的贡献和相互作用贡献. 式中N 为分子吸附的面密度. 对于吡啶分子,由于分子自身的非线性极化率较大,所以最终可获得

$$\chi^{(2)}_{s,e} \approx N\alpha^{(2)} + \chi^{(2)}_{s,m}. \tag{3}$$

在这里已作了近似 $N\alpha^{(2)} \approx \chi^{(2)}_{s,a}$. 由于表面光学二次谐波信号强度 I_{SHG} 与表面非线性极化率 $\chi^{(2)}_{s,e}$ 之间有以下关系:

$$I_{SHG} \propto |\chi^{(2)}_{s,e}|^2. \tag{4}$$

所以金属表面 SHG 信号强度因吸附分子而产生的相对变化 η 可写成

$$\eta = \frac{|\chi^{(2)}_{s,e}|^2 - |\chi^{(2)}_{s,m}|^2}{|\chi^{(2)}_{s,m}|^2}. \tag{5}$$

根据 Shen 等人[9]的估算,若银表面吸满一单分子层的吡啶分子,则表面二次谐波信号强度将有 2 至 3 个数量级的相对增强. 根据这一估算,对于表 1 所列实验结果,我们估算得吡啶分子在室温银膜表面的吸附量约为半个单层(或小于半个单层). 据认为该亚单层吡啶分子为那些直接化学吸附于银表面的吡啶分子, 这些分子的氮原子与表面银原子生成化学吸附键. 我们实验中银基板温度为室温, 大大高于一般凝聚吸附(即物理吸附)吡啶分子热脱附温度,所以可以认为无论是在银膜表面还是在抛光银表面,都不可能存在凝聚吸附的吡啶分子.

根据以上一系列实验研究结果, 可以假设在银膜表面(或体内)存在类似于穴位的微尺度活性位,这些活性位在吸附分子方面具有关键作用. 由于这些吸附活性位的存在,使得银膜表面即使在室温条件下仍能对吡啶分子产生吸附. 那些化学吸附的吡啶分子其实就是被吸附于这些吸附位内. 另一方面,根据前面分析,吡啶在室温银膜表面的吸附仅半个单层左右,由此可推论室温银膜表面的吸附活性位面密度也不是很高的. 但是,对于类似抛光银块以及退火银膜表面,或是抛光玻璃或熔石英表面, 由于缺乏这类表面活性位,

使得在室温下很难吸附吡啶分子．我们认为，这些活性位与银表面的制备方式有密切关系．在抛光银块中，银原子之间紧密结合，很难在表面留下微尺度穴位．但对银膜，情况有所不同．在银膜制备过程中，从蒸发源射出的银是以原子簇团形式而不是以单个银原子形式粘附于基板表面，层层堆积而形成银膜．对这种银膜，只要温度不太高，表面银原子簇团之间留下的空隙即形成微尺度穴位，且其面密度将随表面温度升高而降低．在室温下，银膜表面会出现一定数目的微尺度穴位．某些时候，银膜表面可以是宏观平整而微观粗糙的．实质上这些穴位即是分子吸附的吸附位，并可以在室温条件下稳定存在．这一论述可以被我们另两个相关的实验结果[13,14]所证实．我们发现冷凝银膜表面的光学增强效应可以在室温下存在[13]．其次，发现具有光学增强效应的冷凝银表面由于表面存在的众多穴位有效地吸附乙醇分子而使得乙醇分子的吸附系数有数量级的提高[14]．这些事实说明，引起表面光学增强的银表面微结构(包括微穴位)可以在室温下存在，并对分子的吸附产生重要影响．显然，分子在吸附位内的吸附与表面的结合能要大于它们在光滑表面的结合能．于是我们观察到吡啶分子在室温银膜上的吸附而在光滑银表面则无吸附．

然而，一旦银膜经高温退火，那么由于表面银原子在高温下热运动的加剧并由此而产生的在表面的涉动导致原来呈疏松状的银膜表面在银原子键结合力作用下趋于密致结合，表面微穴位由此而消失．在这种情况下，高温退火银膜在吸附分子方面已与抛光银块具有相同的特性．事实上我们的实验结果明显地证实了这一点．

最后，通过比较大气和超高真空清洁环境下所得实验结果，发现实验环境的差异对结果的影响不大．这也正是光学方法(包括光学二次谐波法)用于表面研究的一大优点．然而，有关为什么会出现这种现象，其物理根源尚不十分清楚，还需要作更深入、细致的研究．

我们在这里强调指出，尽管 Pockrand 等人[10]和 Eesley[11] 的研究结果大相径庭，但他们的结论却都是正确的．这可以作以下解释，由于前者所使用的样品为冷凝银表面而后者则为抛光银表面，根据本文所作的系统研究介绍，前者显然应能观察到银膜表面在温度高于 200K 时对吡啶分子的吸附，而后者也应该观察不到吡啶分子在抛光银表面温度高于 220K 时在表面的吸附．他们各自的研究结论在本质上都是正确的，并且在这里获得了新的统一．

本校表面光学组的 [姜杏梅] 同志曾给予大力帮助，谨致谢意．

[1] H. W. K. Tom, C. M. Mate, X. D. Zhu, J. E. Crowell, T. F. Heinz, G. A. Somorjai and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, 52(1984), 348.
[2] X. D. Zhu, Y. R. Shen and R. Carr, *Surf. Sci.*, 163(1985), 114.
[3] T. F. Heinz, C. K. Chen, D. Ricard and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, 48(1982), 478.
[4] H. W. K. Tom, T. F. Heinz and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, 51(1983), 1983.
[5] C. K. Chen, T. F. Heinz, D. Ricard and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, 46(1981), 1010.
[6] H. D. Ladouceur, D. E. Tevawlt and R. R. Smardzewski, *J. Chem. Phys.*, 78(1983), 980.
[7] H. Seki and M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.*, 73(1980), 5376.
[8] H. Seki, T. J. Chuang, J. F. Escobar and H. Morawitz, *Surf. Sci.*, 158(1985), 254.
[9] H. Yamada, H. Nagata, K. Toba and Y. Nakao, *Surf. Sci.*, 182(1987), 269.
[10] I. Pockrand and A. Otto, *Solid State Commun.*, 35(1980), 861.

[11] G. L. Eesley, *Phys. Lett.*, 81A(1981), 193.
[12] Li Le, Chen Zhan, Yu Gong-da, Zheng Jia-biao and Zhang Zhi-ming, *Acta Optica Sinica*, 7(1987), 602.
[13] Li Le, Liu Yang-hua, Yu Gong-da, Wang Wen-cheng and Zhang Zhi-ming, to be published.
[14] Li Le, Liu Yang-hua, Yu Gong-da, Wang Wen-cheng and Zhang Zhi-ming, to be pulished.

STUDIES ON THE ADSORPTION OF PYRIDINE MOLECULES ON SILVER SURFACES BY SHG METHOD

LI LE YU GONG-DA* DONG SHU-YAN WANG GONG-MING ZHANG ZHI-MING
(*Laboratory of Laser Physics & Optics, Fudan University, Shanghai*)

ABSTRACT

Systematical studies on the adsorption of pyridine molecules on variously prepared Ag surfaces reveals that the micro-scale cavity-like active sites play an important role in the adsorption of molecules either under ultra-high vacuum or atmospheric environments.

* Department of Physics, Suzhou University.