

用光声谱研究大分子吸附物的振动谱

吴鸣成 袁笃平 朱昂如

(复旦大学表面物理实验室)

陆惠宗 俞立明 王兆永

(复旦大学激光物理实验室)

1986 年 3 月 25 日收到

提 要

本工作在超高真空条件下用光声谱 (PAS) 研究了有机大分子双醋酸纤维素 ($C_2H_4O_2 \cdot (COOCH_3)_2$) 吸附在多晶 Ag 表面的振动模性质。测量了 C-O 伸缩模的谱峰位置, FWHM 及线形随覆盖度、温度的变化, 讨论了与此有关的吸附性质。并确定了本实验装置的表面探测灵敏度可低于一个单分子层。

一、引 言

红外表面光声(光热)谱 (IR-PAS) 是一种较近发展的研究吸附振动谱的实验手段^[1,2]。与其它方法比较, 兼有分辨率 ($\leq 4\text{cm}^{-1}$) 和灵敏度 (≤ 0.1 个单分子层) 都很高的优点。此外, PAS 设备简单并具有与其它表面分析手段相兼容的优点。

PAS 的工作原理为: 红外辐射引起分子振动模的共振激发, 利用其退激发过程中的非辐射弛豫(释放相应的热量)使样品热膨胀, 在激光光强调制时, 便形成周期性的声波, 后者由压电或热电传感器接收。整个过程存在光、热、声和电的能量转换, 定量计算较复杂^[2]。为了避免从实验逐一定出能量转换率, 本工作设计特定的实验结构, 能最大限度地消除这些转换常数从而使测量简化。

利用吸附物的振动谱不仅能对中间产物作指纹鉴定, 还能确定吸附物在表面的吸附位, 取向及成键强度, 取得有关表面势和分子侧向相互作用的信息^[3]。研究吸附分子间侧向相互作用对了解与此有关的各种机理, 吸附表面反应能的大小或催化的具体过程都很重要。目前用红外反射吸收谱 (IRAS) 作这类研究已取得丰硕成果^[4]。然而 IRAS 作这类研究几乎集中于吸附分子 CO。研究大分子中 CO 振动模的相应性质有益于进一步了解振动模的侧向耦合。本工作以 CO_2 激光作光源, 用 PAS 方法考察了大分子在不同覆盖度(相应有不同的侧向耦合)下特征模的谱峰位置、FWHM 和线形的相应变化, 同时考察了它们的温度效应。实验结果表明 PAS 作这类研究是有潜力的。实验装置还表明其探测灵敏度可达亚单层。

二、实 验

选用双醋酸纤维素 ($C_2H_3O_2(COOCH_3)_2$) 作为吸附物的理由是: 其酸酐基团中包含 CO 伸缩模, 并且频率又落在 CO_2 激光的波段范围内; 它是一个相当大的分子足以使 CO 键相隔较远, 此外它易于吸附在 Ag 表面, 并能较好控制覆盖度。

国产及自制的全套实验装置示意于图 1。超高真空机组由 $\phi 300\text{mm}$ 的分析室和 $450\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 的溅射离子泵组成。不启用钛升华泵, 即可获得优于 $6 \times 10^{-8}\text{Pa}$ 的背景真空度。分析室配有表面研究的典型手段: 五维样品调节架, 附低温及加热装置, 俄歇电子能谱仪, 四极质谱计, 清洁样品用的 Ar^+ 溅射枪和气体进样管道等。对精细的 PAS 吸附实验, 这些设置是十分有用的。

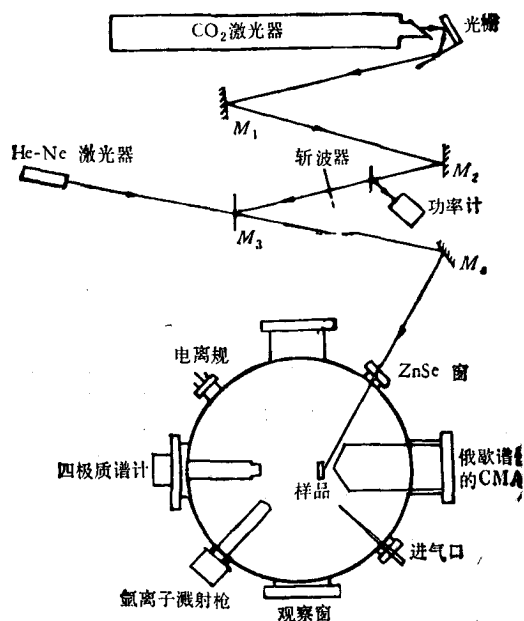


图 1 超高真空条件下光声光谱 (PAS) 实验装置图

自制的 CO_2 激光器带有配气系统。调节光栅其支线范围通常可达 $P(6)-P(36)$, $R(4)-R(32)$ 及 $P(10)-P(34)$, $R(8)-R(32)$ 。其强度由功率计监视, 通常强支线功率可维持在 1W 以上。光束的整直由一小 He-Ne 激光器担任, 作同光路照明。IR 光束经过 ZnSe 窗口进入 UHV 室。ZnSe 窗口由两个氟核酸 O 圈密封, 光束以 75° 掠入射样品表面, 束斑直径约 1.5mm 。光声转换器是一对 PZT (S-4 接收型), 直径 22mm , 厚 0.75mm , 选择两者性能配对。每一块的一个面作机械抛光并真空蒸镀 Ag 膜, 其中一块抛光的 Ag 面用作吸附表面, 另一块作为参考表面。两者的差谱可消除由于 Ag 衬底吸收光形成的本底信号和测量系统的仪器常数, 从而显示吸附物本身的振动谱^[7]。为保证两块表面的人射角都是 75° , 两块金属表面的夹角成 150° 。实验时为了便于测量, 在吸附样品前, 首先调整两块金属表面相对于光束的角度和位置, 使输出的两个信号相消, 然

后再做吸附实验。基于多晶 Ag 面的高反射率和对各种偏振光无选择性,上述简化方法对振动谱的线形不会引入实质性的畸变。根据以前的实验得出信号强度与调制频率存在双曲线关系^[5],计及放大器的 $1/f$ 噪声及市电干扰选定锁相的调制频率为 19Hz。由于振动谱峰的信号常可高达毫伏量级,对锁相放大器要求不高。我们虽用了 EG&G PARC 公司的 128A 型锁相放大器,但任何稳定的国产锁相放大器足敷使用。整个系统在测量过程中的均方误差为 0.7%。

采用 Ag 作为吸附衬底不仅由于它具有很高的发射率,尽可能减小本底信号,还由于这是研究 PAS 所通常采用的衬底,使我们的结果可与已有的小分子吸附结果作比较。吸附过程是将一定浓度的双醋酸纤维素丙酮溶液滴在转动的 Ag 表面上使其均匀分布,丙酮蒸发后样品即已制成。吸附物覆盖度用直接计算获得,双醋酸纤维素的体密度取为 $1.68\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,分子平均直径取 10\AA ^[6],由此算得一个单分子层的分子面密度为 $0.39\times 10^{15}\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。根据滴定的双醋酸纤维素的质量和分布面积,可算出相应的面密度和覆盖度。由于常用覆盖度的定义对大分子较难适用,本文在定量表示覆盖度时,一律采用面密度单位。

实验中还检验了光声信号与光强之间的线性关系,在我们所取用的光强功率 0.1—1 W 范围内,光声信号有线性响应,从而保证所测谱线形状的准确性。

三、结果与讨论

实验在 UHV 及室温下进行。大气压强下的对比测量表明,由于额外吸附物的排除,空气中噪声传播及有效声波损失的避免,使得探测灵敏度相应提高(在我们的具体条件下可提高一个量级)。从而使吸附单分子层的测量成为可能。

1. 吸附分子具有不同面密度时测出的 PAS 谱示于图 2。其中光声信号已按光强归一化。由于 CO_2 激光支线固有的不均匀性,使得到的线形不够连续。这是光源不足引起的缺陷,与 PAS 的固有性质无关。尽管如此,我们仍可分析吸附的有关性质。被证认为 C—O 伸缩模的谱峰位置约在 1050cm^{-1} ,这一波长与双醋酸纤维素的固体红外透射谱测得的很接近(差别小于 20cm^{-1}),而且在面密度变化时,没有较大的能量位移,因此可认为 Ag 衬底对酸酐基团的作用不强,与大分子的固有性质相一致。但还可看到,当吸附分子面密度改变时,谱峰位置仍显示相应的变化。从 Ag 表面吸附单层到多层大分子,其频率移动估计至少达 4cm^{-1} ,故还应肯定 Ag 表面对 C—O 的作用。并且大分子以酸酐基团吸附在 Ag 表面的可能性最大,因为大分子中功能团相对活泼些。这种作用可能是较为长程的偶极作用,因为覆盖度在多层时仍显示频移。从 Ag 表面导致的 C—O 紫移,可认为 Ag 面对纤维素中的 C 原子(至少与 C—O 成键的那个 C)也有一定作用。另外大分子之间侧向长程耦合作用,亦可能导致 C—O 频率紫移,从我们实验的结果看,这一相互作用引起的频移较小。

2. 吸附对谱线形状亦有相应的影响。考察其半值宽度(FWHM)大体上是 60cm^{-1} ,而红外谱的 FWHM 至少是它的 1.5 倍。在覆盖度 θ 变化时,也可看出随 θ 的增加,FWHM 相应增宽,这种结果可能暗示大分子在 Ag 表面的吸附还存在某种程度的取向

有序。进一步考察谱线形状,还可看到线形的对称性也随 θ 而变化,特别对高能翼,在低 θ 时,明显下凹,而在高 θ 时,明显上凸。后者可能与侧向的长程相互作用以及非辐射退激发过程有关。具体机理可作进一步研究。

3. 我们装置的 PAS 探测灵敏度示于图 3。从图 3 可见,可测到的覆盖度范围很广泛。换言之 PAS 既具有表面测量的灵敏度也具有体测量的灵敏度。众所周知,后者是 PAS 的固有优点,但从显示曲线的饱和趋势,可知体灵敏度最终也有一定的限制,对定量工作须注意。但在表面测量中显示很好的线性关系。从我们的实验表明, PAS 测量亚单层吸

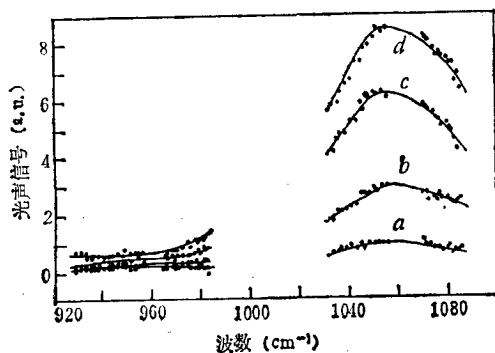


图 2 双醋酸纤维素吸附在 Ag 基底上的光声谱
吸附物的吸收振动峰接近 1050cm^{-1} ; 面密度分别为
a. $0.5 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$; b. $1.74 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$; c. $5.08 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$; d. $7.25 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$

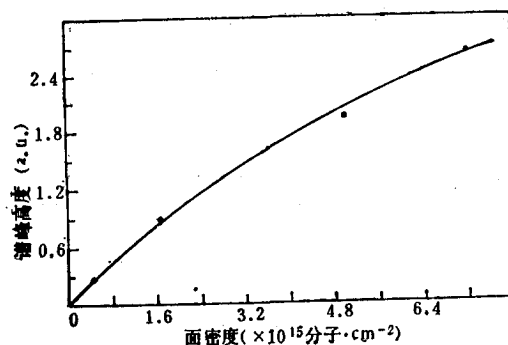


图 3 吸附物的谱峰高度与面密度之关系

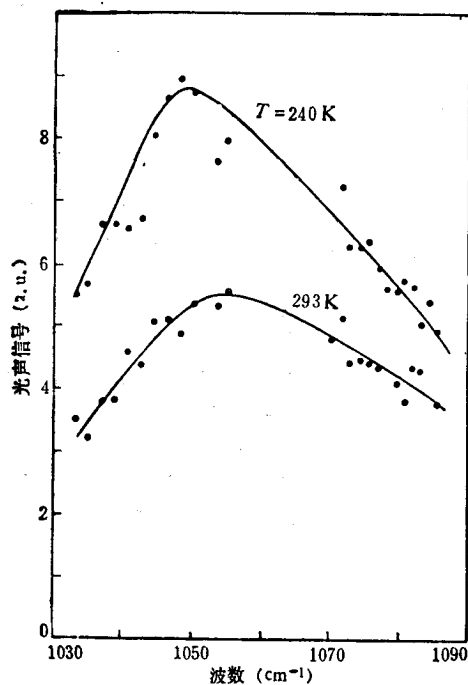


图 4 固定面密度 $\lambda = 2.08 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 下不同温度的光声光谱

附分子的技术并不复杂。顺便指出,由于大分子在一个单分子层中有效的激发单元实际上很少,如果采用流行的覆盖度 θ 的定义,一个单分子层大分子的表面浓度是很低的。此外考虑到 C—O 伸缩模在本样品中并无很大的振子强度,所以可乐观地认为,只要有合适的光源,简单的 PAS 技术仍可满意地测出亚单层吸附分子振动模的细致变化。

4. 样品温度对 PAS 谱的影响应该是感兴趣的问题。在我们的样品调节架上附有一个 LN₂ 库,它在 UHV 分析室内用紫铜编织带连到 Ag 表面。样品温度由铜-康铜热电偶测量。由于存在多种热传导问题,Ag 表面获得的低温不够理想,只做了室温下与 $T = 240\text{K}$ 时两个谱的比较,见图 4。从图 4 已可见到谱峰位置,FWHM 以及线形的明显变化。这些变化很容易归之于转动激发状态的改变。但其定量关系,还应作进一步的研究,因为光热过程对线形的影响也许不应忽视。

参 考 文 献

- [1] T. J. Chuang, H. Coufal and F. Träger, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1** (2) (1983), 1236.
- [2] C. K. N. Patel and A. C. Tam, *Rev. Mod. Phys.*, **53**(1983), 517.
- [3] 朱昂如, *红外研究*, **4**(1985), 53.
- [4] K. J. Uram, Lily Ng, M. Folman and J. T. Yates, *J. Chem. Phys.*, **84**(1986), 2891.
- [5] 陆惠宗、赵有源、陈开泰、何矛棋、王兆永, *光学学报*, (1986) 待发表.
- [6] J. Brandrup *et al.*, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, (1965), V-87, 94.

THE VIBRATIONAL MODES OF A MACROMOLECULAR ADSORBATE INVESTIGATED BY PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY

WU MING-CHEN YUAN DU-PING ZHU ANG-RU
(*Surface Physics Laboratory, Fudan University*)

LU HUI-ZONG YU LI-MING WANG ZHAO-YONG
(*Laboratory of Laser Physics and Optics, Fudan University*)

ABSTRACT

Under UHV condition, the C-O stretching mode properties of diacetate cellulous ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ - $(\text{COOCH}_3)_2$) adsorbed on polycrystalline Ag surface were studied by using PAS. The peak positions, and the peak shifts and FWHM's, of the vibrational mode at different adsorbate coverages and different temperatures were demonstrated. Some features of adsorption of macromolecules on metal are discussed. The results also show that our facilities has the satisfactory sensitivities for surface submonolayer detection.