

## 氧吸附银表面的光学 SHG 研究

李 乐 刘杨华 翁公达\* 王文澄 章志鸣

(复旦大学物理系, 200433)

**提要:** 本文报道用光学二次谐波产生法(SHG)在超高真空环境内对银氧吸附体系所作的实验研究。研究表明, 分子氧仅存在于表面低温区, 当温度高于 175 K 时分子氧发生解离, 生成原子氧。当温度高于 330 K 时, 分子氧解离完毕。

**关键词:** 光学二次谐波产生法, 超高真空, 解离, 非线性极化率

### Optical SHG study on oxygen adsorbed silver surface

*Li Le, Liu Yanghua, Yu Gongda, Wang Wencheng, Zhang Zhiming*

(Lab. of Laser Physics & Optics, Fudan University, Shanghai)

**Abstract:** Optical second-harmonic-generation study on the adsorption of oxygen on a polycrystalline Ag in an UHV chamber is reported. It demonstrates that oxygen is only adsorbed in molecular state at low Ag temperature. Heating up to 175K leads to dissociation of the oxygen molecules, resulting in an atomic oxygen adsorption. At 330K, Ag surface is covered completely by the atomic oxygen.

**Key words;** optical second harmonic generation, ultra-high vacuum, dissociation, nonlinear susceptibility

## 一、引 言

研究银氧相互作用在表面催化工业中具有重要应用价值。以往的研究大多采用传统的电子学分析手段<sup>[1]</sup>。本文报道应用光子二次谐波产生法(SHG)在超高真空系统内对氧在多晶抛光银表面的吸附及解离过程的研究结果。

迄今,人们较多关心的是氧在单晶银表面的吸附,只有少部分工作是针对多晶银的<sup>[2]</sup>。氧的不同吸附态联系着与银表面的不同相互作用。当氧以原子态吸附时,电子单向地由银向氧转移<sup>[1]</sup>。但对分子氧吸附,该相互作用稍复杂些<sup>[3]</sup>。目前尚缺乏足够的实验研究,这是本文所要研究的问题之一。关于银表面吸附氧的温度解离,由于采用传统的电子学方法作实时测量有其困难一面,因此我们希望通过光学 SHG 研究给出较直观的图像。此外,从光学角度出发讨论氧银相互作用对光学 SHG 的影响也是必要的。

## 二、原 理

1. 首先考虑氧吸附对表面非线性极化源的修正。设一光滑金属表面,在频率为  $\omega$ 、场强

为  $\mathbf{E}^i(\omega, t)$  的入射光照射下, 由于中心对称性的破坏, 可在表面附近诱发起频率为  $2\omega$  的二次谐波极化源  $\mathbf{P}^{(2)}(2\omega)$ :

$$\mathbf{P}^{(2)}(2\omega) = \chi_s^{(2)} : \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \quad (1)$$

式中  $\chi_s^{(2)}$  为金属表面非线性极化率,  $\mathbf{E}(\omega)$  为金属表面场强。该二次谐波源  $\mathbf{P}^{(2)}$  向表面外侧辐射频率为  $2\omega$  的二次谐波信号场, 产生的信号强度  $I_{\text{SHG}}$  为

$$I_{\text{SHG}} \propto |\chi_s^{(2)} : \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega)|^2 \quad (2)$$

当分子(或其他吸附质, 下同)在表面吸附时, 表面态将受到扰动。这里仅考虑分子吸附对  $\chi_s^{(2)}$  的修正, 因为氧在银表面的吸附一般不超过半个单层, 它对表面其他光学参量(包括  $\mathbf{E}(\omega)$ ) 的影响比起对  $\chi_s^{(2)}$  的修正要小得多。

在有分子吸附时, 表面总的有效非线性极化率  $\chi_{s,\text{eff}}^{(2)}$  在形式上可写成<sup>[4]</sup>

$$\chi_{s,\text{eff}}^{(2)} = \chi_{m,s}^{(2)} + \chi_{a,s}^{(2)} + \chi_{l,s}^{(2)} \quad (3)$$

这里  $\chi_{m,s}^{(2)}$  表示裸金属表面的非线性极化率,  $\chi_{a,s}^{(2)}$  表示分子处于吸附状态时本身固有的非线性极化率,  $\chi_{l,s}^{(2)}$  则代表吸附分子与金属表面相互作用后诱发的非线性极化率。原则上, 只要吸附分子能产生足够大的  $\chi_{a,s}^{(2)}$  或  $\chi_{l,s}^{(2)}$ , 就可用光学 SHG 方法探测到该分子的吸附。

以下两种情况可满足上述条件: (1) 吸附分子本身即为非线性分子, 例如吡啶(Pyridine) 和乙醇(ethonal)等。当它们吸附于表面后, 由于中心对称性的破坏, 可诱发出相当强的来自光场感应偶极矩跃迁的二次谐波信号。设单个分子的二阶非线性极化率为  $\alpha^{(2)}$ , 面密度为  $n$ , 那么

$$\chi_{a,s}^{(2)} = n\alpha^{(2)} \quad (4)$$

(2) 对于弱非线性极化分子, 例如大气分子( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  等), 其本身的二次非线性效应相对于银来说很弱。虽然它们吸附于表面时(以分子态形成), 其结合键会受到扰动, 但由于为对称吸附, 因此不产生明显的非线性极化效应。然而, 若吸附分子能与表面发生相互作用, 例如电子交换, 则可望产生较大的  $\chi_{l,s}^{(2)}$ 。因此就可以用 SHG 方法探测分子在表面的吸附。一个典型的例子就是氧在银表面的吸附。对氧,  $\chi_{a,s}^{(2)} \approx 0$ 。但  $\chi_{l,s}^{(2)}$  可不为零, 主要来自银氧之间的电子交换。根据自由电子气模型, 金属表面的反射二次谐波场与金属内导电电子数密度密切相关, 电子数密度的增加导致 SHG 信号增加, 反之亦然。这里忽略了氧对银表面其他参量的修正。当氧以原子态形式吸附时, 由于电子单向地由银转移到氧, 使表面附近导电电子数密度下降, 于是 SHG 信号减少, 已为我们的实验所证实。但对分子氧吸附, 可根据测得的 SHG 变化反过来可以推测分子氧和银之间的电子交换。

2. 其次讨论用光学 SHG 方法研究分子吸附的动力学过程。由于 SHG 具有极快的时间响应率, 能真实反映吸附和脱附的动力学过程。假设吸附质之间不发生相互作用, 于是分子吸附遵从 Langmuir 动力学方程, 其表面覆盖度  $\theta^\circ$  随时间  $t$  的变化率可写成<sup>[5]</sup>

$$d\theta^\circ/dt = kp[1 - \theta^\circ/\theta_s^\circ] \quad (5)$$

式中  $k$  为与吸附系数有关的常数,  $p$  为分子(在我们情况下为氧)气压(以 Torr 为单位),  $\theta_s^\circ$  为饱和吸附量(对银表面, 氧的饱和吸附量  $\theta_s^\circ = 0.5$  单层<sup>[2]</sup>)。若设  $k$ 、 $p$  及  $\theta_s^\circ$  在吸附过程中保持常数, 积分上式可得

$$\theta^\circ = \theta_s^\circ [1 - \exp(-kpt/\theta_s^\circ)] \quad (6)$$

考虑吸附分子对表面有效非线性极化率  $\chi_{s,\text{eff}}^{(2)}$  的修正。形式上可将这一修正写成

$$\chi_{s,eff}^{(2)} = A + B\theta^0/\theta_s^0 \quad (7)$$

显然式中  $A$  即为裸金属表面的非线性极化率  $\chi_{m,s}^{(2)}$ , 而  $B$  既可以是吸附分子本身的贡献  $\chi_{a,s}^{(2)}$ , 也可以是分子与表面相互作用贡献  $\chi_{f,s}^{(2)}$ , 甚至可以是两者之和。对于银氧吸附体系,  $B$  主要来自  $\chi_{f,s}^{(2)}$  的贡献。

实验上通常测量二次谐波强度  $I_{SHG}$  而获得分子吸附动力学过程。结合式(2), (6)和(7),  $I_{SHG}$  可表示为

$$I_{SHG} \propto \left| 1 + \frac{B}{A} [1 - \exp(-kpt/\theta_s^0)] \right|^2 \quad (8)$$

上式说明测量时只要维持气压不变, 记录 SHG 强度随时间  $t$  的演变, 即可获得有关分子吸附的动力学过程。用公式(8)对测量结果作拟合, 即可算出  $k/\theta_s^0$ , 以及  $B/A$  诸参量。

同样 SHG 方法可用来测分子的脱附动力学过程。对吸附分子施以必要的能量, 例如加热, 使分子获得足够能量以克服与表面的结合键力, 从而发生脱附。对于单层热脱附, 当表面达一定温度时, 可期望 SHG 信号因分子脱附而重新回到清洁表面的信号值。

### 三、实验结果及讨论

实验在一标准的超高真空(UHV)系统<sup>[6]</sup>中进行。样品为纯度 99.99% 的多晶抛光银块。氧  $^{18}\text{O}_2$  的纯度优于 99.95%。银样品被安装在温度可调(120~400 K)的三维样品架上。样品表面的清洁处理, 经  $\text{Ar}^+$  轰击后再施以高温(400 K)退火, 并重复三至五遍。

首先测量氧吸附动力学过程。在进气系统中采用冷阱将氧气作纯化处理, 然后通过泄漏阀导入 UHV 室, 并维持在一定气压, 压强值用 B-A 规测量, 但读数未作归一化校正。实验中, 稳态氧压为  $3 \times 10^{-8}$  Torr, 银表面温度维持在 124 K, 基频光为  $P$ -偏振调  $Q$ -YAG 激光, 其波长为  $1.06 \mu\text{m}$ , 单脉冲能量控制在约 2 mJ, 脉宽 10 ns, 入射角为  $42^\circ$ , 束斑在表面的直径约为 1.5 mm, 在此功率密度下, 可产生足以检测的二次谐波信号, 但不产生附加光致干扰效应。测量结果如图 1 所示。图中横坐标为氧暴露量, 以 Langmuir 为单位 ( $1\text{L} = 10^{-6}$  Torr·s), 纵坐标为以任意单位表示的 SHG 强度。显然 SHG 信号随氧暴露量的增加而增加, 并最终达到饱和吸附。用公式(8)对图 1 结果作计算拟合, 得  $B/A = 0.98 \times \exp(-i71^\circ)$  以及  $k/\theta_s^0 = 0.35 \times 10^{-4}$ /层。这里  $B/A$  为复数, 表示银表面在氧吸附前后的 SHG 响应不同位相。由于实验中未安装进气喷口, 故实际  $k/\theta_s^0$  值可能还要大些。理论拟合结果与实验结果符合较好。

然后测量氧吸附层银表面在一个完整退火循环内的光学 SHG 谱。缓慢升高已饱和吸附氧的银表面的温度(升温速率为 0.04 k/s), 为保证积分到足够多的信号脉冲, 记录下 SHG 信号的变化, 结果如图 2 所示, 它表明在整个退火循环内, SHG 信号的变化是不可逆的。在前半个退火循环中(124 K→350 K), SHG 信号的变化又明显地分成三个部分。在温度  $T \leq 175$  K 区域, SHG 信号基本保持不变。当温度达 175 K 时, 信号开始下降, 直到 330 K。值得注意, 在温度超过 280 K 时, 信号开始小于裸银表面的值。最后, 当温度高于 330 K 时, SHG 强度再一次成为常数。相反, 在降温过程中, SHG 保持常数, 且停留在高温(350 K)时的水平。信号的这一变化实质上代表了氧在银表面的不同吸附状态。

最后, 研究了银表面前状态对氧吸附的影响。将已饱和吸附氧的银表面温度升高到 350 K,

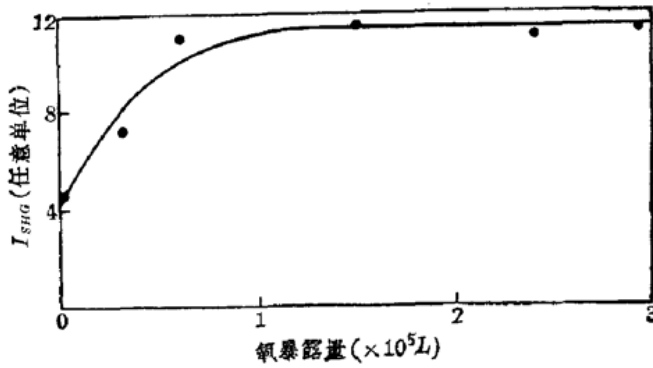


图1 氧在清洁多晶银表面吸附动力学过程的 SHG 测量。图中, 实线为理论拟合曲线, “.” 为实验结果。银表面温度  $T_s=124$  K

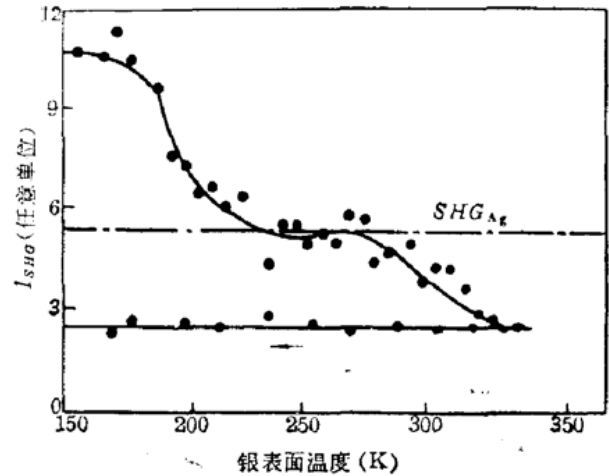


图2 氧吸附银表面退火过程的 SHG 测量, 图中点划线表示清洁银的测量结果。反向箭头代表的是该表面在降温过程中的测量结果

然后再降到 124 K, 暴露等量氧并监测 SHG 信号。结果没有观察到 SHG 信号的变化。如果再用  $\text{Ar}^+$  对该表面作清洁处理, 则又可观察到 SHG 信号随氧的吸附而变化, 其行为类似于图 1。由此我们认为:

1. 根据图 1 测量结果可讨论银和分子氧之间的电子交换。我们用光学 SHG 方法对氧吸附银表面进行研究后表明, 既然氧在低温银表面 ( $T=124$  K) 以分子态形式吸附, 则 SHG 信号因分子氧的吸附而上升与银表面导电电子数密度的增加有关。该结果暗示在银和分子氧之间确实存在如 Backx 等人<sup>[3]</sup>所猜测的双向电子交换, 而且银表面向氧的  $\pi^*$  反键轨道运输的电子数少于氧的满  $\pi$  轨道向银反馈的电子数。

2. 氧在银表面的温度解离特性<sup>[3]</sup>。因为 SHG 强度在  $T < 175$  K 时保持不变, 表明分子氧稳定地吸附于银表面。当温度超过 175 K 后, 分子氧开始解离, 表现为 SHG 强度下降。当银表面被分子氧饱和和吸附后表面吸附位被填满。解离发生时, 一个氧分子生成两个氧原子, 为容下这解离后的两个氧原子, 表面吸附位数目必须增倍。但事实上此时已再无多余吸附位可供原子氧占据。于是原子氧和分子氧共争吸附位。鉴于原子氧与银表面具有更紧密的结合, 导致解离后的原子氧挤走分子氧, 使分子氧脱附。温度  $T=175$  K 表征氧分子的解离起始温度。随着温度升高, 表面原子氧密度增高而分子氧减少, 于是观察到 SHG 信号不断随温度下降。显然, 这种解离发生在一较宽的温度区域 ( $175 \text{ K} \leq T \leq 330 \text{ K}$ ), 并在  $T > 330 \text{ K}$  时解离完毕, 此刻 SHG 信号再次保持常数, 且其强度小于清洁银表面信号值。SHG 信号的这一温度变化显然就不同于分子从银表面的单纯脱附。然而, 这一解离对温度的变化是非可逆的。其原因很简单, 作为解离产物的原子氧在降温过程中不会自动结合而生成分子氧。

### 参 考 文 献

- 1 M. A. Barteau *et al.*, in "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis", ed. by D. A. King *et al.*, Amsterdam-Oxford-New York, 1982, Vol. 4, Chap 4
- 2 K. Prabhakaran *et al.*, *Surf. Sci.*, **186**, L575 (1987)
- 3 C. Backx *et al.*, *Surf. Sci.*, **104**, 300 (1981)
- 4 P. Guyot-Sionnest *et al.*, *Phys. Rev.*, **B33**, 8254 (1986)
- 5 J. H. 德博尔, 吸附动力学特性, 科学出版社, 北京, 1964
- 6 Li Le *et al.*, *Appl. Phys.*, **B 47**, 283 (1988); *Phys. Rev.*, **B39**, (1989)