

金属表面吸附有机分子的红外激光 光声光谱研究*

陆惠宗 陈开泰 何懋祺 王兆永
(复旦大学物理系)

提 要

本文利用支线调谐的连续 CO₂ 激光器, 在 9.2~10.8 μm 的波段范围内, 采用光声光谱的方法作了金属银表面吸附有机分子的红外激光光声光谱工作, 测量了覆盖在银表面上的四层花生酸分子 (Arachidic acid) 以及面密度分别为 $\sigma_1=1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 和 $\sigma_2=5.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 的 2-醋酸纤维素分子 (cellulose diacetate) 的红外激光光声谱。观察到了覆盖在银表面上的四层花生酸分子在 944 cm⁻¹ 附近的光声谱峰值, 与其固体样品的红外傅里叶谱比较, 没有发现可观察到的移动; 我们也观察到了 $\sigma_1=1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 和 $\sigma_2=5.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 的 2-醋酸纤维素样品分别在 1054 cm⁻¹ 和 1059 cm⁻¹ 处的峰值, 与同样样品的固体红外透射谱比较, 发现前者的峰值有约 5 cm⁻¹ 的红移, 而后者在实验精度范围内没有明显的峰值的位移。

一、引 言

表面吸附态分子的物化特性的研究对于新的化学反应催化剂、材料的防腐性、半导体表面氧化层性质以及具有特殊性能的材料和表面处理等工作都有着很重要的意义。就表面研究而言, 目前已有许多非常有效的表面探测手段, 但都各有其局限性。光声光谱作为一种新的探测手段, 可以与表面探测的其他手段相辅相成, 更清楚、有效地研究表面物理问题。特别对分子吸附, 由于表征分子特征的振动态一般都在红外区, 因此红外激光光声光谱对于研究表面吸附分子态将是一种非常有效的手段。由于光声光谱的灵敏度非常高, 因此用于研究表面吸附的单层分子和亚单层分子是完全可能的^[1,2]。本文以 2-醋酸纤维素分子 (cellulose diacetate) 作为例子, 根据这种分子样品在 1054 cm⁻¹ 附近的吸收系数^[3], 制备的样品面密度为 $\sigma_1=1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以及赛璐璐系列样品的比重在 1.27~1.61 g·cm⁻³^[4], 实验结果表明, 利用光声光谱方法来研究物质表面吸附态是相当灵敏的。

二、实验装置及测量

实验的装置示意图如图 1 所示, 光源采用自制的支线可调连续 CO₂ 激光器, 波长范围在 9.2~10.8 μm, 最大输出功率为 10 W, 光束为线偏振的。光声探测器是由 S₄ 型压电陶瓷换转器 (PZT) 制成。将经光学抛光的片状 (20×40×2) 压电陶瓷换能器的一个面, 在真空 (~10⁻⁶ Torr) 中蒸镀上厚约 1 μm 的高纯银层, 并在其两个面上分别引出两个电极, 构成一

收稿日期: 1985年12月7日; 收到修改稿日期: 1986年3月24日

* 本文曾在 1985 年全国光学年会上宣读。

个探测器。将待研究样品制备在镀银的表面上,测量时由于表面上样品很薄,因此压电陶瓷上银基底本身吸收光能后产生的光-声信号对整个测量来说是一个不可忽视的本底。

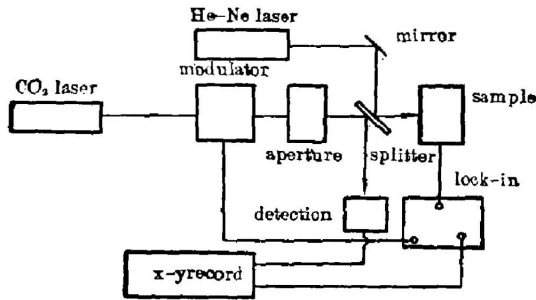


Fig. 1 Setup of the experiment

另一端为亲水端,分子膜的斥水端朝向液面的外侧。制备样品时,将表面镀银的压电换能器缓慢地插入液面,此时花生酸分子的斥水端即吸附在银表面上形成一单分子膜。再将换能器缓慢提出液面,则将在原来的单分子膜上再吸附上一层分子,这层分子的斥水端朝外,如图 2 所示。如此反复,可以在金属表面上形成多层分子膜。本实验中制备了四层分子样品。

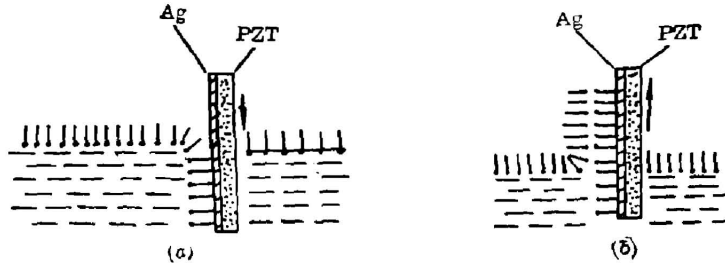


Fig. 2

- (a) Arachidic acid molecules adsorbed on the surface of evaporated silver film of the detector, which is being slowly thrust in to the molecular film
- (b) Molecules adsorbed on the surface of evaporated silver film of the detector, which is being slowly lifted up from the molecular film

制备 2-醋酸纤维素分子样品,将 18 mg 的 2-醋酸纤维素样品溶解于 80 ml 的丙酮溶液中,用微型滴管取样,将溶液滴于旋转着的压电陶瓷探测器的镀银表面。根据这种分子的分子量及探测器的表面积估计样品在银表面上的分子面密度。实验中制备了分子面密度分别为 $\sigma_1 = 1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 和 $\sigma_2 = 5.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 的两种样品。

2. 测量方法

本文采用了单光路的差值测量方法,即光束依次入射到两个压电陶瓷换能器上,如图 3 所示,其中 PZT(1) 和 PZT(2) 是两块具有相同性质的压电陶瓷换能器,在同样的工艺条件下抛光并镀上银层制成,然后以图 2 的形式放置在真空室内,其中的 PZT(2) 表面制备待测样品,而 PZT(1) 表面上不制备任何样品。将 p 偏振的激光束以 80° 角入射到 PZT(2) 的样品表面上,并将 PZT(1) 和 PZT(2) 上产生的电信号分别输入到双通道锁相放大器中去,做减法测量并同时监测功率,可以得出

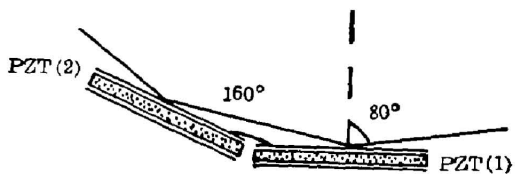


Fig. 3 Location of detectors. The angle between the two detectors is 160°

$$S(\lambda) = \frac{S_{PA}^{PZT(2)} - S_{PA}^{PZT(1)}}{S_{PA}^{PZT(1)}},$$

式中 $S_{PA}^{PZT(1)}$ 和 $S_{PA}^{PZT(2)}$ 分别为由换能器(2)接收到的光声信号强度。

由于吸附分子的样品为很薄的一层,故吸收可作线性近似,考虑到金属本身的吸收正比于 $(1 - R_{Ag})$,最后可得到

$$S(\lambda) = \frac{2\chi\alpha(d/\cos\varphi)}{1 - R_{Ag}(\lambda, \varphi)}, \quad (1)$$

式中 χ 为与样品及银基底的热力学性质有关的常数, α 为吸附分子样品的吸收系数, d 为分子样品的厚度, $R_{Ag}(\lambda, \varphi)$ 为银基底在波长为 λ 、入射角为 φ 时的反射率。由(1)式可以看出, $S(\lambda)$ 直接正比于 $\alpha(d/\cos\varphi)$, 即与样品的吸收系数成正比, 与样品的厚度 d 也成正比。另外, $S(\lambda)$ 还与 $R_{Ag}(\lambda, \varphi)$ 有关。但是, 从理论估计可知, 在样品的吸收峰附近, $(\alpha \cdot d/\cos\varphi)$ 随波长的变化比 $[1 - R_{Ag}(\lambda, \varphi)]^{-1}$ 随波长的变化大得多。在红外区域金属的反射率以及此时金属的电导率可以近似用其静态值表示^[5]

$$R_{Ag}(\lambda) = 1 - 2\sqrt{\frac{c}{\lambda \cdot \sigma}} + \dots, \quad (2)$$

$$A(\lambda) = \frac{1}{[1 - R_{Ag}(\lambda)]} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sigma\lambda}{c}}, \quad (3)$$

式中 σ 为银电导率, λ 是波长, c 为光速, 本实验中测量的波长范围从 $9.2 \mu\text{m} \sim 10.8 \mu\text{m}$, 相应的 $(\Delta A/A(\bar{\lambda}))$ 为

$$\Delta A/A(\bar{\lambda}) < 0.08. \quad (4)$$

由(4)式可知, 在本实验所用的波长范围内, 由于 $R_{Ag}(\lambda, \varphi)$ 的变化而引起的 $S(\lambda)$ 变化小于 8%, 而一般样品在吸收峰处的吸收系数可以是非吸收峰处的几倍甚至差几个数量级, 实验结果表明, 银基底反射率的影响是很小的, 加之这种影响随波长的改变是单调变化的, 因此不会对谱的结构带来很大的影响。

在实验中, 激光器的调制频率为 23 Hz, 用一小孔光阑遮住一部分边缘光, 光阑孔径为 $d = 2.0 \text{ mm}$ 。实验装置中的 He-Ne 激光器与 CO_2 激光器的光束同光路作为调节光路的指示光。

三、实验结果

实验测量的是四层花生酸分子其结果如图 4 所示, 图中的纵坐标为任意单位, 表示光声信号的强度。图 5 是花生酸固态样品的红外傅里叶谱。对比图 4 和图 5 可以看出, 在 $924.90 \text{ cm}^{-1} \sim 1086.84 \text{ cm}^{-1}$ (即 $10.8 \sim 9.2 \mu\text{m}$) 波段范围内, 光声谱在 944 cm^{-1} 处的一个峰值与傅里叶谱在相同波数处的吸收峰相对应, 花生酸分子在 944 cm^{-1} 附近的吸收峰对应羧基团的特征吸收。图 6 所示的为分子面密度分别为 $\sigma_1 = 1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 和 $\sigma_2 = 5.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 的 2-醋酸纤维素样品的测量结果。图 7 是 2-醋酸纤维素样品的红外透射谱。图 6 中的两种谱分别代表了两个不同分子面密度的样品的光声谱, 从结果可以看出, 峰值幅度与面密度成正比, 这与(1)式是一致的。其光声光谱的峰值位置分别为 $1054 \text{ cm}^{-1}(\sigma_1)$ 和

$1059\text{ cm}^{-1}(\sigma_2)$, 前者有约 5 cm^{-1} 红移, 而后者相对于图 7 中的吸收谱在该处的峰值位置在实验精度范围内没有观察到明显的移动。

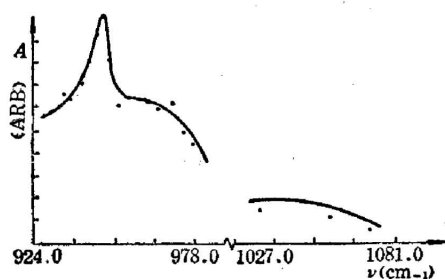


Fig. 4 IR laser photoacoustic spectrum of four layers of Arachidic acid molecules adsorbed on the surface of silver. The wavenumber of the peak is 944 cm^{-1}

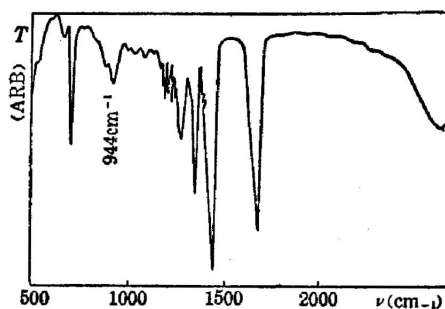


Fig. 5 Infrared Fourier transmittance spectrum of Arachidic acid

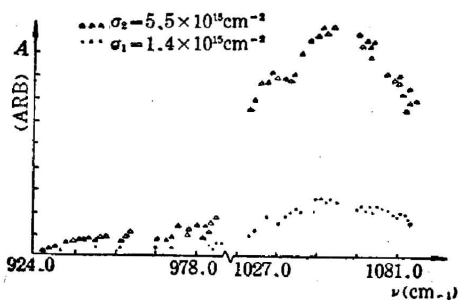


Fig. 6 IR laser photoacoustic spectra of Cellulose diacetate molecules adsorbed on the surface of silver with surface densities of $\sigma_1=1.4\times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ and $\sigma_2=5.5\times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$, respectively. The wavenumbers of the peaks are 1054 cm^{-1} and 1059 cm^{-1} , respectively

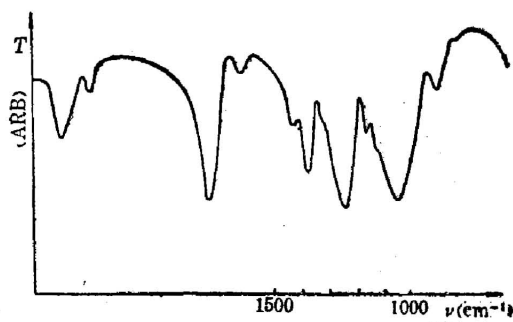


Fig. 7 IR transmittance spectrum of Cellulose diacetate. The marked peak in the spectrum is what we studied in the experiment. The wavenumber of the peak is 1059 cm^{-1}

四、讨 论

花生酸分子的光声谱在 944 cm^{-1} 处的峰值对于吸收谱没有可观察到的位移, 这可能与花生酸分子在银表面上的排列方式有关, 花生酸分子为一长链分子, 其一端为亲水端, 另一端为斥水端, 分子在银表面上的排列方式如图 8 所示。图中杆状分子的圆头代表亲水端, 而斥水端与银表面相接触, 分子的长度约为 26 \AA , 而 944 cm^{-1} 的峰值对应亲水端的羧基团^[8], 因此羧基团受银表面的影响很小, 峰值没有明显的移动。而 2-醋酸纤维素分子是杂乱地覆盖在银表面上的, 所以总有一部分分子(与 1059 cm^{-1} 峰值对应)的醚和缩醛结构会受到银表面的直接影响, 而当样品很薄时, 这种影响会因为与表面直接接触的分子相对增加而变得

更加明显,从而导致谱在 1059 cm^{-1} 峰值处的红移。

光声光谱是一种灵敏的光谱技术,这种方法可以很容易地应用到高真空条件中去研究一些简单分子的吸附态问题。高真空环境可以有效地抑制外界的声干扰,如果再对样品加以低温冷却则可降低热噪声的影响,因此可以预计在高真空和低温环境下,测量的灵敏可大大提高。另外一个提高测量灵敏度的途径是采用表面电磁波方法使光束与表面吸附分子更有效地相互作用,我们采用棱镜耦合激励表面电磁波来激发吸附分子,从而探测分子的光声信号,即表面电磁波光声光谱。初步结果证明这种方法产生的光声信号强度比直接入射的大好几倍,有关这部分工作的详细情况我们将另外加以报道。

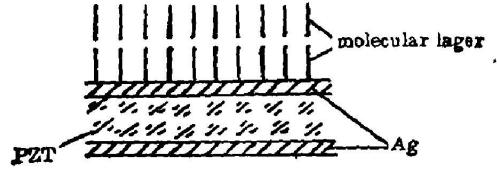


Fig. 8 Arachidic acid molecules (two layers) stand up on the surface of silver, the sticks stand for the molecules and the dot heads of the sticks stand for the parts of positive hydrotopism

感谢赵有源同志为本工作提出了许多有益的建议和具体帮助,感谢王宙杭同志为本工作提供了花生酸分子样品及制备技术。

参 考 文 献

- [1] F. Trager, H. Coufal; *Phys. Rev. Lett.*, 1982, **49**, No. 23 (Dec), 1720.
- [2] H. Coufal, F. Trager; *Surface Sci.*, 1984, **145**, No. 2/3 (Oct), L504.
- [3] K. Bhasin, D. Bryan; *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, No. 12 (Jun), 15.
- [4] *CRC Handbook of Chemistry Physics 58th ed.*, (CRC Handbook 18901 Cranwood Parkway Cleveland, Ohio 44128 U. S. A.), C242, 1977.
- [5] M. Born, E. Wolf; *Principles of Optics*, (Pergamon press 5th ed., 1975, Oxford), 611.
- [6] K. Boldgett, I. Langmuir; *Phys. Rev.*, 1937, **51**, June 1, 964.
- [7] Ed. by Georg Hass et al.; *Physics of Thin Film, Vol. 7*, (Academic press, 1973), 311.
- [8] 王宗明等; *实用红外光谱学*, (石油化学工业出版社, 1978), 211.

Study of the IR laser photoacoustic spectra of organic molecules adsorbed on the surface of metal

LU HUIZONG, CHEN KAITA, HE MAOQI AND WANG ZHAOYONG
(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

(Received 7 December 1985; revised 24 March 1986)

Abstract

Using a branch-tuning CW CO₂ laser in the range of 9.2 μm to 10.8 μm we have studied the IR laser photoacoustic spectra of organic molecules adsorbed on the surface of silver. The adsorbed molecular spectra of four layers of arachidic acid and cellulose diacetate with different surface densities have been studied. No peak shift was found in the comparison between the IR photoacoustic spectra of four layers of arachidic acid near 944 cm⁻¹ and the corresponding IR Fourier spectra of solid arachidic acid. For the IR photoacoustic spectra of cellulose diacetate with $\sigma_1 = 1.4 \times 10^{15}$ cm⁻² and $\sigma_2 = 5.5 \times 10^{15}$ cm⁻² respectively, we compared them with corresponding IR transparent spectra, of solid cellulose diacetate. It has been found that the peak of the former near 1054 cm⁻¹ has a red shift about 5 cm⁻¹ and the peak of the later has no obvious shift within the accuracy of the experiment.