

光学二次谐波法研究乙醇与吸附于银表面的分子态氧的相互作用*

刘杨华** 庄欣欣 陈 湛

王文澄 郑家骠 章志鸣

(复旦大学三束材料改性联合实验室复旦分部, 上海 200433)

王 之 江

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

提 要

本文报道了在超高真空环境下, 首次利用光学二次谐波法研究乙醇与预吸附分子态氧的多晶银表面相互作用的过程, 发现乙醇与分子态氧的相互作用是由两个过程组成: 一个是乙醇在表面因分子态氧的存在而导致的吸附增强过程; 另一个是乙醇与分子态氧的反应过程。从测量这一体系的二次谐波信号升温谱, 还可以得到乙醇与分子态氧作用强弱的信息。

关键词: 光学二次谐波, 分子态氧, 吸附。

一、引 言

光学非线性效应用于表面及界面的研究在近几年得到了很大发展^[1], 运用光学二次谐波产生法, 设备简单且信号主要来源于表面或界面, 能反映表面及界面的性质和变化。如, 对气体分子在表面的吸附及脱附极为敏感。本文报道用此方法来研究预吸附分子态氧的多晶银表面与乙醇分子的相互作用。

氧气在多晶金属银表面的吸附有分子态吸附及原子态吸附两种情况^[2], 对乙醇在银表面的吸附, 已用各种方法进行了研究, 实验表明^[3,4], 在低温下, 乙醇通过范德瓦斯作用力吸附于多晶银表面; 而在预吸附了原子态氧的多晶银表面, 乙醇与吸附于银表面的原子态氧有较强的相互作用, 使乙醇以化学吸附状态吸附于银表面, 并且由于原子态氧的存在, 增强了乙醇的吸附。但是, 乙醇在预吸附了分子态氧的银表面的吸附是什么样的吸附状态, 分子态氧、原子态氧对乙醇的作用有什么区别, 这些都不清楚。本文采用光学二次谐波法研究了乙醇在预吸附分子态氧的银表面的吸附及升温热脱附过程; 文中的第二部分是实验方法及条件; 第三部分是实验结果及讨论; 第四部分是结论。

收稿日期: 1990年11月8日; 收到修改稿日期: 1990年12月24日

* 本文曾被 ICQE' 90 录用; 本工作得到国家自然科学基金的支持。

** 中国科学院上海光学精密机械研究所与复旦大学联合培养的博士生。

二、实验方法

实验是在一台超高真空系统^[5]中进行,其背景气压为 4×10^{-10} Torr, 实验中利用抛光的多晶银(纯度为 99.99%)作为样品,样品安装在超高真空的五维调节架上。作者自制了冷却和升温装置,使样品温度能在 120~400K 之间变化。在进行二次谐波测量前,先对银表面施以 Ar^+ 轰击半小时,然后再升温到 400K 并保持几小时。表面上的杂质大多数被第一次 Ar^+ 轰击清除,接下来的升温使银表面下的杂质迁移到表面,并被下一次 Ar^+ 轰击清除,这种清洁过程需重复多次,以保证表面清洁。实验中使用的氧为高纯氧($^{16}\text{O}_2$),纯度不低于 99.99%,在进入超高真空室之前先经液氮冷阱纯化;乙醇采用分析纯的无水乙醇,纯度不低于 99.5%,经清洁后由超高真空漏阀导入。气体的暴露气压由 B-A 规测量。

测量二次谐波信号的系统,以调 Q YAG 激光器输出的脉冲波长为 $1.06 \mu\text{m}$,脉宽为 10 ns 的激光束作为基频光,以 p 偏振方式入射到样品表面,在反原方向上收集波长为 532 nm 的二次谐波信号。用 EMI 9558QB 的光电倍增管进行探测,由 Boxcar 作平均处理,最后用 X-Y 记录仪记录信号。实验中用的基频光能量被限制在 $2 \text{mJ}/\text{mm}^2$ 以下,在此能量下,没有观测到表面的光致脱附,也没有发现表面的损伤。在测升温谱时,升温速率 ($0.04 \text{K}/\text{s}$) 足够慢,以保证在每个温度点上能够有足够多的信号脉冲被平均,达到提高信噪比的目的。

三、实验结果及讨论

由于光学二次谐波法有很高的时间分辨率,且对金属表面性质的变化极为敏感,因而可用于研究金属表面的分子吸附力学过程及脱附过程。对于金属银表面吸附气体分子的系统,表面的有效二阶非线性极化率 $\chi_{\text{eff},s}^{(2)}$ 、二次谐波场 $E(2\omega)$ 及谐波强度 $I(2\omega)$ 分别为^[6]

$$\chi_{\text{eff},s}^{(2)} = \chi_{m,s}^{(2)} + \chi_{a,s}^{(2)} + \chi_{i,s}^{(2)}, \quad (1)$$

$$E(2\omega) \propto \chi_{\text{eff},s}^{(2)} E^2(\omega), \quad (2)$$

$$I(2\omega) \propto |E(2\omega)|^2, \quad (3)$$

式中, $\chi_{m,s}^{(2)}$ 为裸银表面对二阶极化率的贡献, $\chi_{a,s}^{(2)}$ 为吸附分子层自身的二阶极化率, $\chi_{i,s}^{(2)}$ 为银表面与吸附分子层相互作用而产生的二阶极化率, $E(\omega)$ 为入射基频光场。因为在实验过程中保持 $E(\omega)$ 不变,所以可得到

$$I(2\omega) \propto |\chi_{\text{eff},s}^{(2)}|^2. \quad (4)$$

在吸附过程中,假设分子与表面相互作用为主,而忽略吸附分子之间的相互作用,于是分子吸附量 θ 随时间 t 的变化遵从朗缪尔(Langmuir)方程^[7]

$$d\theta/dt = kP[1 - (\theta/\theta_s)], \quad (5)$$

式中 k 为与吸附有关的常数, P 为吸附分子的放入气压, θ_s 为饱和覆盖度,设在吸附过程中气压维持不变,积分(5)式可得

$$\theta(t) = \theta_s [1 - \exp[-kPt/\theta_s]]. \quad (6)$$

在吸附过程中,由于忽略了被吸附分子之间的相互作用,所以得到

$$\chi_{a,s}^{(2)}(t) = \chi_{a,s}^{(2)}\theta(t)/\theta_s, \quad (7)$$

$$\chi_{i,s}^{(2)}(t) = \chi_{i,s}^{(2)}\theta(t)/\theta_s, \quad (8)$$

式中 $\chi_{a,s}^{(2)}$, $\chi_{i,s}^{(2)}$ 为吸附饱和之后的非线性极化率, $\chi_{a,s}^{(2)}(t)$ 、 $\chi_{i,s}^{(2)}(t)$ 为非线性极化率随时间的变化关系式, 把 (7)、(8) 式代入 (4) 式得

$$\left. \begin{aligned} I(2\omega) &\propto |\chi_{m,s}^{(2)} + [(\chi_{a,s}^{(2)} + \chi_{i,s}^{(2)})\theta(t)/\theta_s]|^2 \propto |1 + A[1 - \exp(-kPt/\theta_s)]|^2, \\ A &= [(\chi_{a,s}^{(2)} + \chi_{i,s}^{(2)})/\chi_{m,s}^{(2)}], \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

利用 (9) 式可对吸附动力学过程进行测量, 得出动力学参数。

1. 乙醇从多晶银表面的脱附

在超高真空环境下, 将已清洁过的银表面降温到 130 K, 导入气压为 1×10^{-4} Torr 的乙醇, 并同时观测二次谐波信号随乙醇暴露量的变化。当吸附过程达到饱和也就是二次谐波不再变化之后, 抽去剩余乙醇, 再加热银表面, 同时记录表面二次谐波信号, 结果如图 1 所示。从图 1 可看出, 当银表面吸附了乙醇之后, 增强了表面的二次谐波信号, 由 (1) 式知: 乙醇的吸附相当于在表面引入了 $\chi_{a,s}^{(2)}$, $\chi_{i,s}^{(2)}$ 两个二阶非线性极化率, 使总的有效二阶非线性极化率 $\chi_{\text{eff},s}^{(2)}$ 增加, 探测到的二次谐波信号随之增加。当加热银表面从 130~162 K, 表面的二次谐波信号不变, 说明乙醇在这一温度范围内是稳定的。当表面温度为 162 K 时, 观测到二次谐波信号有一突变, 二次谐波信号值变到没有吸附乙醇时的清洁银表面之值, 图 1 中虚线为清洁银表面的二次谐波信号。作者认为, 二次谐波信号突变是由于乙醇从多晶银表面脱附引起, $T_d=162\text{K}$ 是其脱附温度。

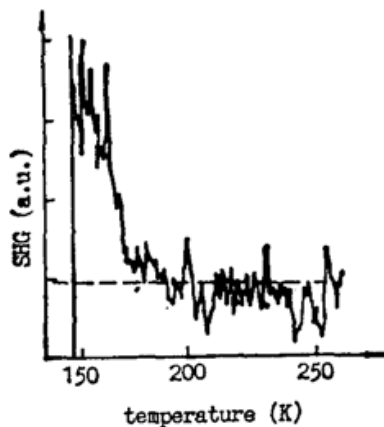


Fig. 1 The thermal desorption of ethanol from silver surface, the dashed line represent the SHG signal from the bare Ag surface

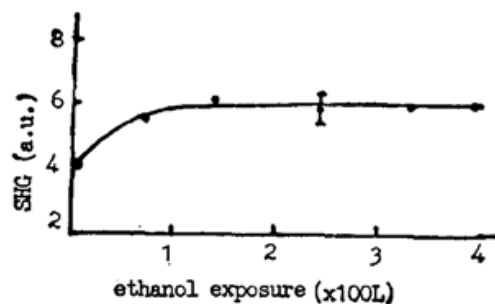


Fig. 2 The adsorption of ethanol on pre-adsorbed molecular oxygen silver surface ($1L=10^{-6}$ Torr·second). The solid line is the calculative curve from eq. (9)

2. 乙醇在预吸附分子态氧的多晶银表面的吸附

在超高真空环境下, 把已清洁的银表面降温到 130K, 然后导入氧气, 同时观察二次谐波信号变化, 当吸附达到饱和后抽去剩余的氧气, 吸氧之后表面二次谐波信号增加了一倍左右, 据文献[2]的实验结果知道, 在此温度下吸附于多晶银表面的氧处于分子态。接下来再导入气压为 1.9×10^{-5} Torr 的乙醇, 发现二次谐波信号先上升(如图 2 所示)很快达到饱和, 然后观测到二次谐波信号下降, 经过大约 12 分钟后, 二次谐波信号不再下降(如图 3 所示), 此时抽去残余的乙醇。从实验中测得的图 2、图 3 看, 乙醇在预吸附分子态氧的银表面的

吸附由两个过程组成,一个是二次谐波信号随着乙醇分子暴露量的增加而增加(图 2);另一个是二次谐波信号随乙醇暴露时间的进一步增加而下降,这种吸附不同于乙醇在银表面及预吸附了原子态氧的银表面的吸附,在后两种表面,乙醇的吸附都只有一个过程。对于预吸附原子态氧的表面,由于原子态氧的氧化活性很强,乙醇与原子氧的反应速度相应地也很快,文献[4]的研究测出的是乙醇与原子氧反应及反应产物吸附于表面的复合过程,而对于预吸附了分子态氧的银表面,实验中发现乙醇的吸附如图 2、图 3 所示。作者认为,图 2 是分子态氧对乙醇的诱导吸附,乙醇还是分子状态。利用(9)式对图 2 数据进行拟合,发现实验与朗缪尔方程符合很好,得出的参量如下

$$\left. \begin{aligned} (K/\theta_s) &= (0.025/L), \\ [(\chi_{a,s}^{(2)} + \chi_{i,s}^{(2)})/\chi_{m0,s}^{(2)}] &= 0.58 \exp(i80^\circ), \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

式中 $\chi_{m0,s}^{(2)}$ 为银、分子氧体系的有效化率。吸附参数 (K/θ_s) 较之乙醇在清洁银表面的值大了极两个数量级^[4],这说明分子氧的存在增强了乙醇的吸附。 $[(\chi_{a,s}^{(2)} + \chi_{i,s}^{(2)})/\chi_{m0,s}^{(2)}]$ 为一复数,说明乙醇吸附之后,体系对光场的响应有一滞后效应,这不同于简单的物理吸附(物理吸附后体系对光场的响应无此滞后效应^[4])。图 3 所示的过程是乙醇与分子态氧的反应过程,参加反应的乙醇主要是吸附于表面的乙醇,因为吸附的乙醇覆盖了分子态氧。乙醇与分子态氧反应之后使整个系统的二次谐波信号下降,从图 3 可知,反应过程经历了 12 分钟。对于反应产物的具体成分还需进一步用其它方法进行研究。

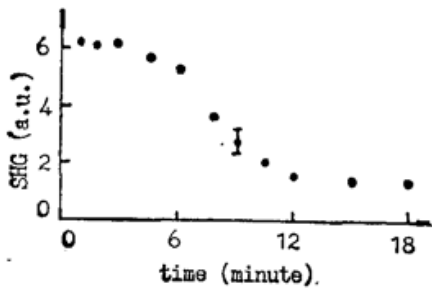


Fig. 3 The reaction process of ethanol with molecular oxygen pre-adsorbed on silver surface

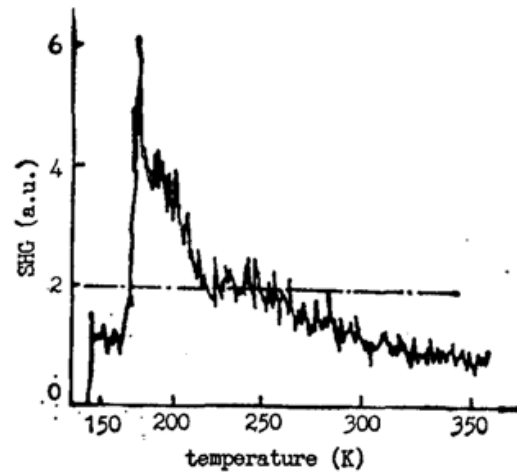


Fig. 4 SHG signal intensity of ethanol-molecular oxygen-silver surface as a function of temperature, the dashed dotted line represents the SHG intensity from a cleaned smooth Ag surface

3. 多晶银表面-分子态氧-乙醇体系的升温过程

图 4 是预吸附了分子态氧的多晶银表面再吸附乙醇的复合表面的二次谐波信号随温度的变化,温度范围为 130~360K。从图 4 中看到,当温度升到 174K 时,表面的二次谐波信号有突变,二次谐波值上升到没有吸附乙醇时的值,说明表面反应产物发生脱附,这个脱附温度与预吸附了原子态氧的表面、再吸乙醇的产物的脱附温度比,低了 24 K,说明分子态氧对产物的束缚比原子态氧要弱。174~360K 的二次谐波谱与以前测到的多晶银表面的氧化过程^[2]一样,这进一步说明在 174K 反应产物发生了一次性脱附。

四、结 论

在超高真空系统中用光学二次谐波方法研究了乙醇在预吸附分子态氧的银表面的吸附及升温过程。实验发现乙醇在这种表面的吸附不是单纯的物理或化学吸附过程,它存在着两个过程:一个是分子氧诱导乙醇的吸附过程,另一个是被吸于银表面的分子氧与吸附的乙醇发生化学反应的过程。用光学二次谐波方法监测了这种反应过程,并测出了反应所需的时间,这在实验上尚属首次。实验证实了在银表面,分子态氧比原子态氧对乙醇的作用弱。实验表明,光学二次谐波法在表面研究中可用于监测表面的动态过程。

在实验过程中得到了复旦大学三束实验室的应质峰、罗龙根老师协助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Y. R. Shen; *Nature*, 1989, **337**, No. 6207 (Feb), 519~525.
- [2] Li Le, Liu Yanghua *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1989, **40**, No. 15 (Nov), 10100~10104.
- [3] M. C. Wu, A. R. Zhu *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1987, **36**, No. 18 (Dec), 9824~9826.
- [4] Li Le, Jiabiao Zheng *et al.*; in *Proc of NICOLS* edited by M. S. Feld *et al.* (Bretton Woods, New Hampshire 1989), 220~223
- [5] Li Le, Liu Yanghua *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1989, **39**, No. 12 (Apr), 8728~8731.
- [6] P. Guyot-Sionnest, W. Chen, and Y. R. Shen; *Phys. Rev(B)*, 1986, **B33**, No. 12 (Jun), 8254~8263.
- [7] J. H. 德博尔;《吸附动力学特性(中译本)》,(科学出版社,北京,1964), 49~51.

Study on the interaction between ethanol and molecular oxygen adsorbed on silver surface by second harmonic generation

LIU YANGHUA, ZHUANG XINXIN, CHEN ZHAN, WANG WENCHENG

ZHENG JIABIAO AND ZHANG ZHIMING

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

WANG ZHIJIANG

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

(Received 8 November 1990; revised 24 December 1990)

Abstract

In this paper, we report the first study on interaction of ethanol with molecular oxygen pre-adsorbed on a polycrystalline silver surface by optical second harmonic generation (SHG) in an ultrahigh vacuum system. It is found that the interaction consists of two process, one is the enhanced adsorption of ethanol induced by molecular oxygen; the other is the reaction of ethanol with molecular oxygen. From the temperature spectrum measured by heating the adsorbed system, we obtain the desorption temperature of reactant and interactive strength of ethanol with molecular oxygen.

Key words: SHG; molecular oxygen; adsorption.