

# 利用同步辐射研究吸附分子的新技术 ——近边 X 射线吸收精细结构

——徐 彭 寿——

当入射的 X 射线的光子能量超过激发原子的内壳层阈值时,就会产生光电子。逸出的光电子会在内壳层中留下空穴。于是我们将激发的光电子的几率或等价地产生壳层空穴的几率定义为某特别壳层(例如 K、L 或 M 壳层)的吸收系数。

对于一个孤立原子,其吸收系数主要由激发前壳层电子的初态波函数与逸出的光电子的终态波函数的重叠而决定。它是光子能量的慢变函数。然而一旦被激发的原子和近邻原子成键,这时逸出的光电子的终态波函数就会由于近邻原子的散射而受到调制。这时在吸收边的高能一侧,吸收系数并非单调变化,而呈现出某种振荡状态的精细结构。通常将吸收边附近 30—50eV 之内称为近边结构即 NEXAFS。而在高于此值直到 1000eV 的称为广延结构 (EXAFS)。而将 EXAFS 技术应用于表面的又称为 SEXAFS。(图 1)

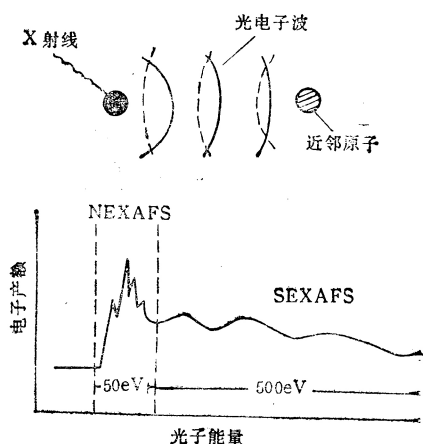


图 1 原子吸收 X 射线所产生的光电子波与近邻原子的背散射光电子波的干涉形成对 X 射线吸收系数的调制。

根据不同能量范围分为 NEXAFS 和 SEXAFS

在 EXAFS 或 SEXAFS 区域中,由于光电子动能较大,它的平均自由程较小,这时仅仅最近邻 ( $<4 \text{ \AA}$ ) 原子对散射有贡献,因此它通常是一个单重散射过程。

然而在 NEXAFS 区域,光电子动能与价电子束缚能可以相比较,这样光电子散射过程就受到价电子电荷分布势的影响。除此之外,由于光电子动能较低,平均自由程较大,通常它还会受到离吸收原子更远 ( $\geq 5 \text{ \AA}$ ) 的近邻原子散射的影响。由此可见,NEXAFS

是一个多重散射过程。

将 NEXAFS 应用于吸附分子的研究,是一项特别有意义的工作。当一个分子吸附在表面上时,我们希望知道它的内部结构。如分子的键长、键角,进一步我们还希望知道分子相对于固体的取向。例如对于线性分子,我们希望知道分子轴与表面垂线的夹角;对于平面分子,我们希望知道分子平面相对于固体表面的取向。此外,我们还希望知道分子和衬底之间的距离。

对于吸附分子的情况,NEXAFS 主要由分子内部的多重散射过程所支配,而固体衬底产生的作用较小。因此我们可以将气相分子中发展起来的理论应用到解释化学吸附分子的 NEXAFS 上。可见,对吸附分子的 NEXAFS 的研究,有助于得到吸附分子内部结构的信息。

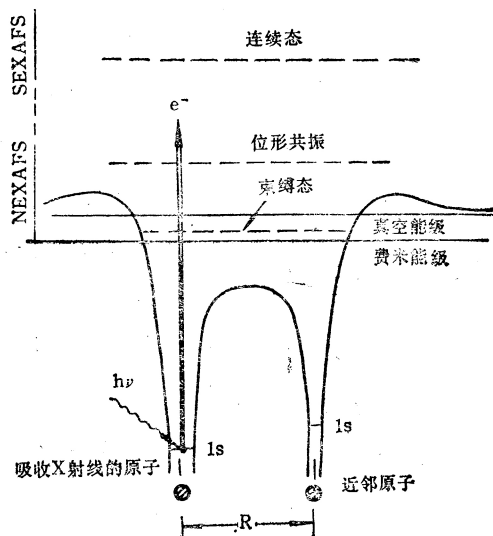


图 2 双原子分子的势阱。能量参考点分别为气相分子的真空能级及吸附分子的费米能级。NEXAFS 对应两个跃迁:一是到空的或未填满的分子轨道束缚态跃迁,另一个是到空的连续分子态的位形共振 (shape resonance)

图 2 表示了一个典型的双原子分子的激发过程。分子中两个原子之间的核间距为  $R$ 。最低的能量吸收结构通常对应于一个  $1s$  电子向一个空的或部分填充的分子轨道的跃迁。由于此种跃迁的激发能远小于  $1s$  的离化能(即相对于真空能级的束缚能)。观察到的吸

收结构就称为束缚态共振。由此可见,与光电发射不同, NEXAFS 能探测位于真空能级之下的空的或部分填满的分子轨道能级的性质。

由于激发的初态和终态都是束缚态,它们必然具有一定的对称性。如果我们利用同步辐射的线偏振特性,测量束缚态共振强度随入射光的方向(即电场矢量  $E$ ) 的变化,就能利用电偶极选择定则推导出分子在表面的取向。

当激发的能量超过电离能时,就会出现其他显著的结构。其中最为重要的就是较宽的终态散射共振峰或称  $\lambda$  位形共振峰 (shape Resonance)。这种在连续态中出现的准束缚态来源于激发出的光电子在激发原子与其相邻原子之间多次共振散射。这样被激发的光电子的终态波函数在分子场的有效势垒作用下变成了准束缚态,因此在吸收边高能区就观察到  $\lambda$  位形共振峰。

从  $\lambda$  共振峰产生的机制,使我们联想到共振峰的位置必然与分子内原子的间距有关。这一点在实验上得到证实。人们将自由分子中  $\lambda$  位形共振的位置与键长的关系推广到吸附分子中,从而由吸附分子中  $\lambda$  共振峰的位置得到吸附分子的键长。与  $\pi$  共振类似,我们同样可以利用  $\lambda$  位形共振的对称性来决定分子的取向。

为了说明 NEXAFS 的测量技术,首先让我们观

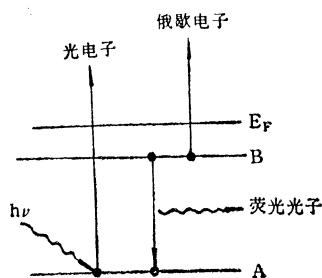


图3 光子的吸收过程包括光电子的产生及产生的壳层空穴的湮没

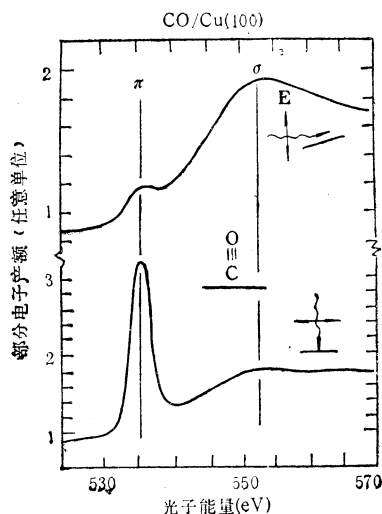
察图3中表示的一个原子的X射线吸收过程。在壳层A上被激发的光电子遗留下的空穴能被其他壳层电子填充而辐射出荧光或通过无辐射的俄歇过程而解激发。由于这两个过程均对应于壳层空穴的湮没,因此检测俄歇电子的数目或X射线荧光强度就能直接测量X射线的吸收系数。

通过测量某元素俄歇电子强度随光子能量的变化以得到相应的吸收系数的变化,是一种人们常用的方法。使用这种方法时,通常将能量分析器的窗口固定于此元素的某一俄歇电子动能上。例如,对于碳为263eV,对于氮为397eV,对于氧为511eV。使用的光子能量在某元素内壳层吸收边附近直至高于它30—50eV的范围内扫描。这样得到的俄歇电子产额谱就表示X射线近边吸收谱。

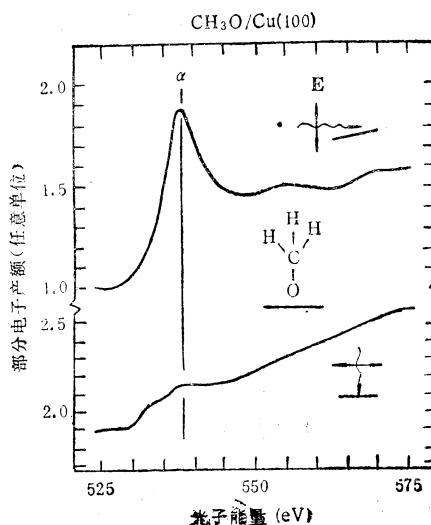
除此之外,完全或部分光电子产额谱也可以用来测量表面的吸收系数。所谓完全光电子产额谱,就是指测量由样品中逸出的所有的光电子随入射光子能量的变化。它既包含直接激发而逸出光电子的一次过

程,也包括由于光电子与其他电子散射而逸出的二次过程。为了避免测量由壳层能级或价带激发的一次电子,我们可以将分析器设置在一定的窗口上。这样测量的电子产额随光子能量的变化即是所谓的部分电子产额谱。由于光电子产额基本上是由吸收的光子数所决定的,一般情况下,完全或部分光电子产额谱就直接反映了吸收谱。

前面我们提到,光子的吸收过程中除去产生光电子外,伴随壳层空穴的湮没会产生荧光。对此类荧光



(a)



(b)

图4 (a) 吸附在 Cu(100) 上的 CO 的 NEXAFS 谱。由于 C 和 O 之间是三重键,谱上表现出既有  $\lambda$  共振又有  $\pi$  共振的特征。

(b) 吸附在 Cu(100) 上的  $\text{CH}_3\text{O}$  的 NEXAFS 谱。由于 C 和 O 之间是单重键,谱上仅出现  $\lambda$  位形共振峰。

的探测同样可以得到吸收系数随光子能量的变化。在 NEXAFS 的实验技术中,目前较新的进展是利用荧光探测器,例如正比计数器。这种探测方法的一个明显的优点就是它不象检测光电子那样要求超高真空,也许这样更能模拟真实的化学环境。这方面的研究还仅仅是开始。可以期望不久的将来,一定会在这方面有较大的进展。

利用 NEXAFS 技术,可以有效地研究金属表面吸附的低原子序数的原子和分子,而其中更为重要的是对吸附分子的研究,特别是对在催化及其他材料科学中有重要作用的有机分子的研究正引起人们越来越大的兴趣。目前研究比较多的是碳、氮和氧的  $K$  吸收边,它们的能量分别为 285eV(C), 400eV(N) 及 530eV(O),正好处于 250—1000 的软 X 射线波段。

图 4(a) 表示了 CO 分子在 Cu(001) 面上吸附的氧  $K$  吸收边的近边结构。在 CO 中,碳和氧是三重键,分子轴方向为  $\lambda$  键而垂直于分子轴方向为两个互相垂直的  $\pi$  键。利用入射光的偏振特性,我们可以判断出分子在金属表面的取向。例如当入射光与表面平行时,电矢量垂直于表面, $\pi$  键表现出较强的位形共振峰,而当入射光与表面垂直时,电矢量平行于表面, $\pi$  键表现出强烈的共振峰。由此可以推断 CO 分子轴应垂直于表面。与 CO 不同,在  $\text{CH}_3\text{O}$  分子中,由于碳和氧之间是单键,无下键,因此图 5(b) 中我们可以看到  $\text{CH}_3\text{O}$  仅有  $\lambda$  位形共振峰而没有  $\pi$  共振峰。

对比图 4 中两种分子的  $\lambda$  键的位置,我们可以看到他们相差约 14eV。这反映了两种吸附分子的键长不同。由  $\lambda$  共振位置与键长的对应关系,我们可以知道它们的键长相差约 0.3 Å。

利用 NEXAFS 不仅可以研究吸附在金属表面的

双原子分子,还可以研究具有  $\lambda$  键和  $\pi$  键的多原子分子,特别是平面分子。

图 5 表示了全氘苯 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 在 Pt(111) 上的吸附。 $\text{C}_6\text{D}_6$  表现出一个  $\pi$  共振峰 A 和二条  $\lambda$  共振峰 B 和 C。它们都和电矢量的取向有关。由于  $\pi$  轨道垂直于分子平面

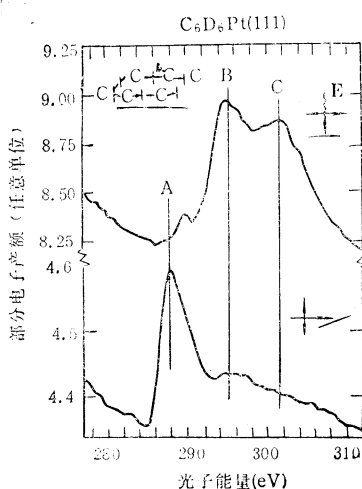


图 5  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Pt}(111)$  的碳  $K$  边的 NEXAFS 谱。峰 A 是  $\pi$  共振峰, B 和 C 是  $\lambda$  位形共振峰。

而位形共振来源于平面内的散射,由观察到的共振峰与电矢量方向的依赖关系就能确定  $\text{C}_6\text{D}_6$  平躺在表面上。

由图中我们可以看到两个  $\lambda$  共振峰 B 和 C。其中 B 来源于最近邻的碳的核之间的散射,它对应于双原子分子的  $\lambda$  共振峰,而峰 C 是双原子分子中所没有的,可以认为它来源于最近邻和次近邻以及再次近邻的碳-碳核间的散射。

与双原子分子类似,利用 NEXAFS 研究平面多原子分子,我们同样可以得到吸附分子在表面的取向和键长的信息。

下面我们以具有五个成员的杂环分子吡咯和氮代甲基吡咯吸附在 Pt(111) 上的 NEXAFS 的研究为例说明这方面的应用。这种分子可以产生一类新材料即有机导体聚合物。通过掺杂,它的电导率可以变化 12 个量级。但它的导电机理并不是很清楚,存在几种解释。因此对这种材料的研究正引起人们很大的兴趣。第一步我们首先研究单聚体在电极表面的吸附。

吡咯和氮代甲基吡咯的 NEXAFS 研究是在布鲁克海文同步辐射实验室 U14 光束线上进行的。这两种分子的氮的  $K$  吸收边的 NEXAFS 谱分别表示在图 6

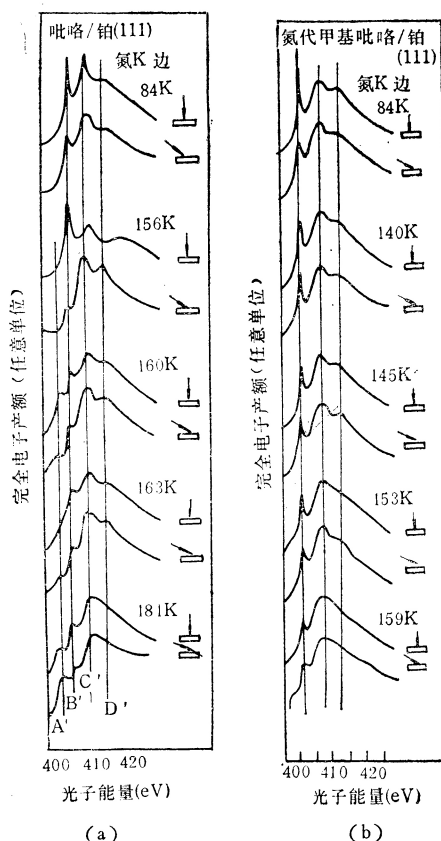


图 6 (a) 吡咯/铂(111)氮  $K$  边 NEXAFS 谱。  
(b) 氮代甲基吡咯/铂(111)氮  $K$  边 NEXAFS 谱。

(a)和(b)中,其中峰  $B'$  指定为  $\pi^*$  束缚态共振跃迁,峰  $C'$  指定为  $\lambda^*(C-N)$  的位形共振跃迁,而  $D'$  指定为  $\lambda^*(C-C)$  位形共振跃迁。这是因为  $C'$  和  $D'$  具有与  $B'$  相反的偏振特性。在 84K 时, N 的 K 吸收边的 NEXAFS 缺乏偏振特性,说明它是任意取向的,而氮代甲基吡咯在垂直入射时  $\pi^*$  共振的略为增强表明分子立在表面的几何构置大于平行于表面的几何构置。但在初步的加热处理后,吡咯/铂(111)的峰  $B'$  在垂直入射时加强而在掠入射时几乎消失。这说明吡咯分子的取向是分子平面垂直于铂平面。与此相反,氮代甲基吡咯在加

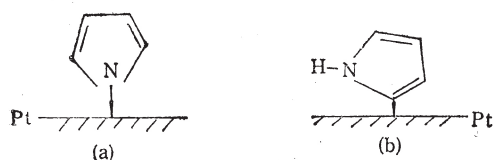


图 7 吡咯在铂上的几何构置

热处理后依然是无序的。这种不一致性可以有助于我们进一步确定吡咯的键的取向。如果吡咯以单一的或两个碳原子向下(图 7(b))那么氮代甲基吡咯也应具有这样的有序排列,因为多余的  $CH_3$  原子团对表面成键影响较小。实验结果与以上情况相反,这说明吡咯分子很象是以 N 原子向下吸附在铂的表面上。(图 7a)

随着温度的升高,吡咯/铂(111)的 NEXAFS 谱发生了变化。首先它的偏振特性相对减弱,且相对强度也逐渐减小。这说明吡咯分子的取向逐渐无序。其次我们看到一个新的峰  $A'$  出现,它来源于吡咯分子分解后某种未能辨认的含氮分子(或原子团)的共振跃迁。在图 6(b)中,氮代甲基吡咯中峰  $A'$  并不出现,这说明此分子比吡咯分子稳定。

由上面的例子我们可以看到利用 NEXAFS 来判断吸附分子的几何结构和取向是一个非常有力的工具。