

综述

可见-红外 SFG 方法及其在表面和界面表征研究中的应用*

陈铁峰* * 唐季安

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

关键词 可见-红外和频产生, 二阶非线性光学效应, 表面振动光谱学

在近代表面科学的发展中, 表面振动光谱学起着十分重要的作用. 它在表征表面或界面上的被吸附物, 研究被吸附物间和被吸附物与界面之间的相互作用等方面, 是极为有效的方法和技术. 通常使用的表面振动光谱学方法^[1]有: 电子能量损失谱 (Electron Energy Loss Spectroscopy), 表面红外光谱 (Surface Infrared Spectroscopy), 表面光声光谱 (Surface Photoacoustic Spectroscopy), 电子隧道光谱 (Electron Tunneling Spectroscopy) 和表面喇曼光谱 (Surface Raman Spectroscopy) 等. 但这些方法都不适合进行表面分子快速动力学的研究. 而近十多年来发展的“光学二次谐波产生 (Optical Second-Harmonic Generation)”是可行并富有成效的表面分析技术. 由它延伸发展的“可见-红外和频产生 (Infrared-Visible Sum Frequency Generation)”方法, 具有表面探针作用, 有极好的选择性和高灵敏度, 适用于表面和界面的分子振动光谱学和快速动力学反应的研究. 而且, 近年已首次被成功地应用于不混溶的液-液界面上表面活性剂分子振动光谱表征^[2]. 本文就可见-红外 SFG 方法的原理、实验装置及其在表面和界面研究中, 特别是界面上关于表面活性剂研究的应用作一介绍.

1 原理和实验装置

1.1 原理

自从 1960 年用红宝石晶体首次实现了输出波长为 694 nm 的固体激光以后, 1961 年

1997年4月22日收到初稿, 1997年9月3日收到修改稿.

* 国家攀登 B 资助项目.

* * 通讯联系人

Franken 等就用这一红色的激光束照射到石英晶体上, 首次观察到倍频效应. 从此, 开创了非线性光学的新纪元. 至今, 非线性光学已经形成了一个新的光学分支学科.

当一束光在非线性介质中传播时, 介质被极化. 介质的非线性极化与光波电场之间的函数关系可用下式表示

$$P(t) = \epsilon_0 E(t) + \epsilon^{(2)} E(t)^2 + \epsilon^{(3)} E(t)^3 + \dots \quad (1)$$

式中 P 为介质的电极化密度, E 为光波场强, t 为时间, ϵ_0 为真空介电常数, $\epsilon^{(n)}$ 为介质的 n 阶极化率, $\epsilon^{(2)}$ 为二阶极化率, 上式中的第一项是线性项, 第二、第三项等是与电场 E 成高阶关系的非线性项. 正是这些非线性项产生了一系列所谓非线性光学效应. 它大体上分成两大类, 一类是二阶非线性效应, 来源于上式中第二项, 即极化强度与光波电场的平方成比例的项; 另一类是三阶非线性效应, 来源于上式中第三项, 即极化强度与光波电场的三次方成比例的项. 典型的二阶非线性光学效应有光学二次谐波(Second Harmonic Generation, SHG); 光学和频与差频; 光学参量放大与振荡.

现在我们来考虑二阶非线性光学效应中的光学和频过程^[3]. 假设入射到非线性介质上的光波电场包含二个不同频率(ω_1, ω_2)的分量, 即:

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} \quad (2)$$

则介质非线性极化的二阶分量为

$$P^{(2)}(t) = \epsilon^{(2)} E(t)^2 = \epsilon^{(2)} [E_1^2 e^{-i2\omega_1 t} + E_2^2 e^{-i2\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t}] + 2\epsilon^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*] \quad (3)$$

式中 E_1^* , E_2^* 分别为 E_1, E_2 的复数共轭. 显然介质的二阶非线性电极化密度包含以下不同频率的分量:

$$\left. \begin{aligned} P(2\omega_1) &= \epsilon^{(2)} E_1^2, \text{ SHG 二次谐波产生, 即倍频分量.} \\ P(2\omega_2) &= \epsilon^{(2)} E_2^2, \text{ SHG 二次谐波产生, 即倍频分量.} \\ P(\omega_1 + \omega_2) &= 2\epsilon^{(2)} E_1 E_2, \text{ SFG 和频产生, 即和频分量} \\ P(\omega_1 - \omega_2) &= 2\epsilon^{(2)} E_1 E_2^*, \text{ DFG 差频产生, 即差频分量.} \\ P(0) &= 2\epsilon^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*), \text{ (Optical Rectification) 光学整流, 即零频分量.} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

根据式(4)中的第三等式, 可得到如图 1 所示的过程描述.

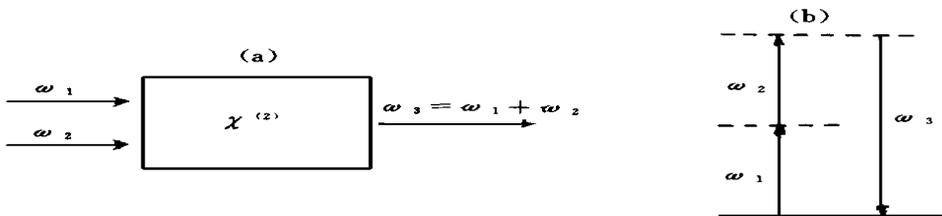


图 1 “和频产生”过程

(a) 过程描述 (b) 能级图表示

因此, 非线性介质经输入二个不同频率的光波, 在满足能量及动量守恒的条件下, 除二个源频率外将产生和频的新的分量. 这就是光学和频过程.

在“和频产生”过程中, 如果输入的二个光波, 一个是可见光脉冲激光辐射, 另一个是

可调谐红外脉冲激光辐射, 经过非线性介质即样品后, 如果样品分子的振动模式与红外激光的频率相匹配时, 则产生第三个频率的可见光激光辐射, 也就是和频信号. 它可容易被检测到. 这就是“可见-红外和频产生”技术. 它作为非线性光学方法的一种二级过程, 对那些非中心对称各向异性的介质表面具有很高的灵敏度和表面专一性, 因此已成为表面分子振动光谱学方法的重要内容之一.

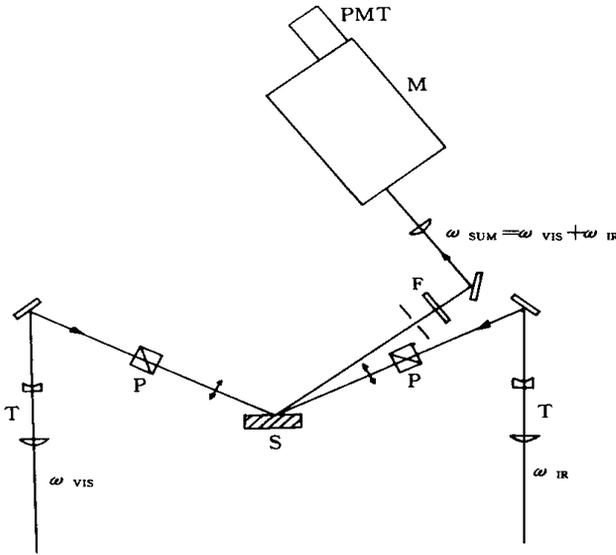


图2 “可见-红外和频产生”实验装置示意图

S 样品; P 偏振器; T 简化型望远镜; F 可见光带通滤波器; M 单色仪; PMT 光电倍增管

光电倍增管检测. 信号经 A/D 转换, 并对入射的红外光强度归一化后, 便得到“和频光谱 (Sum Frequency Spectrum)”.

1.2 实验装置

通常的 SFG 方法实验装置^[4] 见图 2.

其中, ω_{IR} 即红外光源, 为连续可调谐脉冲 ($4 \sim 5 \text{ ns}$) 激光: 波长范围 $2800 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$, 脉冲功率 $0.1 \sim 0.5 \text{ mJ}$, 带宽 0.5 cm^{-1} , 它由可见光染料激光脉冲在铯原子蒸气中产生受激喇曼散射 (SERS) 而获得. ω_{VIS} 即可见光光源, 为脉冲激光: 波长 532 nm , 脉冲功率 $2 \sim 3 \text{ mJ}$, 它由 Nd:YAG (掺钕的钇铝石榴石) 激光辐射的二次谐波 (倍频) 光而得到. 该两激光束直径为 5 mm , 以 60° 入射角从样品两侧分别投射到样品表面.

由样品表面产生的 SFG 信号, 波长为 $457 \sim 465 \text{ nm}$, 经单色仪由

2 可见-红外 SFG 方法在表面和界面研究中的应用

通过分子振动跃迁的表征, 作为一种工具, 可见-红外 SFG 方法, 可应用于不同类型界面和表面的分子振动光谱学研究.

2.1 液-固界面分子吸附研究

Y. R. Shen^[1] 用 0.53 m 的可见光激光和 3 m 左右的可调谐红外激光的 SFG 方法, 得到吸附在熔融石英片上的甲醇、乙二醇和异丙醇等三种不同样品的 SFG 谱图, 见图 3. 由图可清晰的看出, 各谱带峰分别代表了不同碳氢 (C-H) 键的对称和反对称伸缩振动. 不同样品的 SFG 谱图差别很大, 它有助于研究分子的吸附机理.

用同样的方法, Y. R. Shen^[1] 还得到三种液-固界面体系上吸附分子的 SFG 谱图: 十六烷/二氧化硅 (hexadecane/silica), 十六烷/十八烷基三氯硅烷/二氧化硅 (hexadecane/octadecyltrichloro-silane (OTS)/silica) 和四氯化碳/十八烷基三氯硅烷/二氧化硅 ($\text{CCl}_4/$

OTS/silica). 虽然液体的十六烷在相应通常的红外波段内有很强的吸收峰, 但在 SFG 过程中, 与在 SHG 中一样, 由于各向同性的体相分子对 SFG 信号的贡献甚小, 因此 SFG 谱图中没有出现谱带. 比较另外二个体系, 2964cm^{-1} 的谱带都较强, 它们是来自 OTS 端头的甲基反对称伸缩振动 $\text{CH}_3(\text{a})$. 这也表明 SFG 方法具有很好的表面专一性.

2.2 气-固界面单分子层的结构表征

金属或半导体表面有序单分子层 (例如 LB 膜和自组装薄膜 Self-Assembled Films) 的结构表征在薄膜研究中具有重要意义. 对那些非中心对称的介质, SFG 方法为单分子层分子结构和取向以及分子时间分辨光谱研究等提供了丰富的信息. Hunt J H 等^[5]报道了用 SFG 方法观察玻璃和水表面上甲醇和十五烷酸单分子层的 C-H 伸缩振动. A. L. Harris 等^[4]用可见-红外 SFG 方法研究了金表面的十八烷基硫醇(octadecyl thiol)、银表面的硬脂酸镉(cadmium stearate)和锗表面的硬脂酸(stearic acid). 第一个样品是用溶液吸附在金薄膜表面; 后二个样品是用单层 LB 膜. 为便于比较, 还分别作了红外吸收光谱(锗表面硬脂酸样品是红外透射光谱, 其余二个是掠角反射吸收光谱). 红外波段内 C-H 伸缩振动的 SFG 谱和红外吸收光谱结果见图 4.

图 4a(衬底为 Au)、4b(衬底为 Ag) 的掠角红外吸收光谱中, 入射红外光是垂直于样品表面的 P 偏振光. 谱带归属: 2850cm^{-1} 和 2918cm^{-1} 分别为乙基 (CH_2) 的对称和反对称伸缩振动; 2965cm^{-1} 为甲基 (CH_3) 的反对称伸缩振动; 费米共振谱带分裂成二条, $\sim 2878\text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 2937\text{cm}^{-1}$. 因为红外光是垂直的 P 偏振光, 所以单个的甲基基团的伸缩振动得以加强; 而又因为 16 或 17 个乙基基团的跃迁偶极矩振动几乎倾向于平行于样品表面, 因此甲基和乙基的红外谱带强度相当. 图 4c 是衬底为 Ge 的红外正入射透射光谱, 入射红外光是平行于样品表面偏振的, 因而只能观察到乙基的、不能观察到甲基的伸缩振动谱带. 对 SFG 来说, 图 4a、b 中, 三个共振谱带位置对应于甲基的伸缩振动, 而与 2850cm^{-1} 和 2918cm^{-1} 对应的乙基的振动谱带消失了. 在图 4c 中, 也只观察到二个甲基的共振谱带. 从上述结果分析可认为, 由于乙基基团在全反式构成中具有中心对称, 所以在 SFG 谱中, 它的共振带不出现; 而甲基基团由于它具有较强的红外和喇曼活性, 在 SFG 谱中, 其振动带清晰可见. SFG 方法为研究金属和半导体表面单层分子的结构和取向特征提供了一种可靠手段.

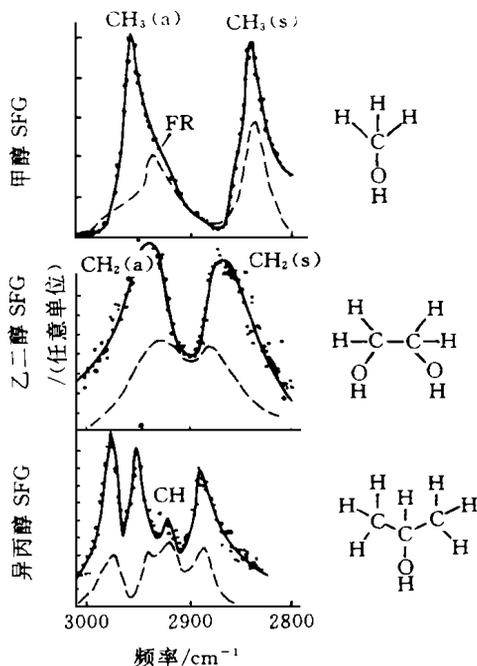


图 3 吸附在熔凝石英片上的甲醇、乙二醇和异丙醇的 SFG 谱

SFG 信号是输入红外频率的函数

(—) 为相应液相样品的喇曼光谱, 用于比较

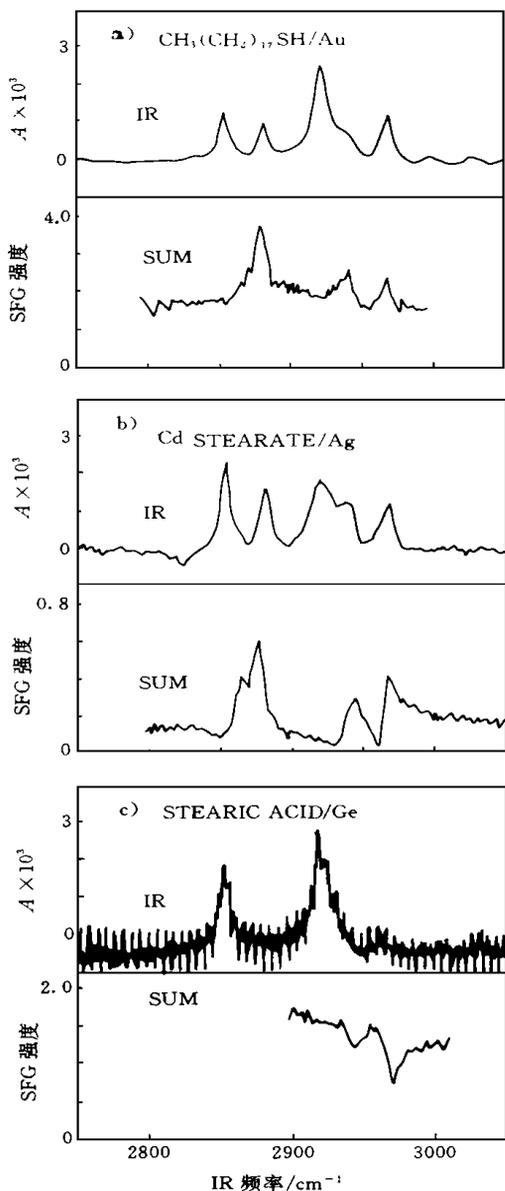


图4 三种不同被吸附物/衬底体系 C-H 伸缩振动范围内的红外吸收和可见-红外 SFG 谱
(a) 十八烷基硫醇/金; (b) 硬脂酸镉/银;
(c) 硬脂酸/锗

J. Miragliotta 等^[6]用 SFG 方法研究了 CO 在 Ni(100) 表面的吸附过程. 其结论是, 在 SFG 谱中, 吸附物共振谱带的形状受衬底的非线性共振的影响很大, 这与在线性吸收或发射光谱中观察到的共振谱带的形状是不一样的.

2.3 液-液界面上表面活性剂分子振动光谱的表征研究

1995 年美国《Chemical & Engineering News》杂志^[7]报道了 Oregon 大学化学系 Geraldine L. Richmond 等, 应用 SFG 方法在世界上首次获得两种不混溶液体的液-液界面上表面活性剂分子的振动光谱. 该工作提供了一种方法, 观察液-液界面上两亲分子是如何取向和排列的, 并有可能在生物医学、相转移催化(PTC)和采油工业等重要领域获得应用.

两亲分子在液-固或气-液界面上自然的取向以及构成较好有序排列已成为共识, 但由于实验技术上的困难, 在液-液界面关于这些分子的结构和排列却了解得甚少. 因此, Richmond 等的实验结果无疑是将这一领域的研究向前推进了极其重要的一步. 也正是这个原因, 使笔者以浓厚的兴趣撰写本文介绍 SFG 方法.

Richmond 等实验的主要内容和结果^[2]是:

实验体系采用氘代水-四氯化碳(D_2O-CCl_4)界面上低浓度的十二烷基硫酸钠(SDS). 应用“全内反射-可见红外和频产生”方法, 即 TIR (Total Internal Reflection)-Infrared Visible SFG. 由于采用了全内反射的非同一般的实验设计, 提高了信噪比, 信号

强度较通常的方法提高 3 至 4 个数量级, 从而在较低界面浓度和较低激光强度下获得界面上表面活性剂分子的 SFG 光谱.

图 5 是 SDS 在 D_2O-CCl_4 界面的 SFG 谱图, SDS 在 D_2O 中的(体相)浓度为 10 mmol/L. 可见激光 S 偏振, 红外激光 P 偏振, 和频输出为 S 偏振. 谱带归属: 2840 cm^{-1} 为乙基对称伸缩振动, 2866 cm^{-1} 为甲基对称伸缩振动, 2894 cm^{-1} 为乙基费米共振, 2928

cm^{-1} 为乙基反对称伸缩振动, 2960 cm^{-1} 为甲基反对称伸缩振动.

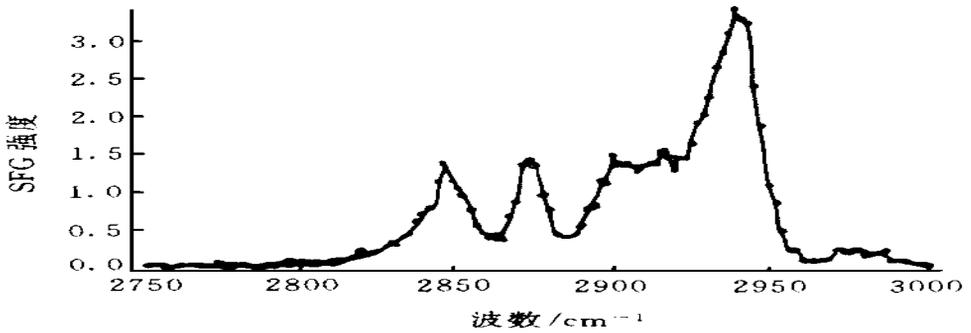


图 5 $\text{D}_2\text{O}-\text{CCl}_4$ 界面上 SDS 的 SFG 谱

SDS 在 D_2O 中的浓度为 10 mmol/L ; 光的偏振态: 输出 S 偏振, 可见光 S 偏振, 红外光 P 偏振

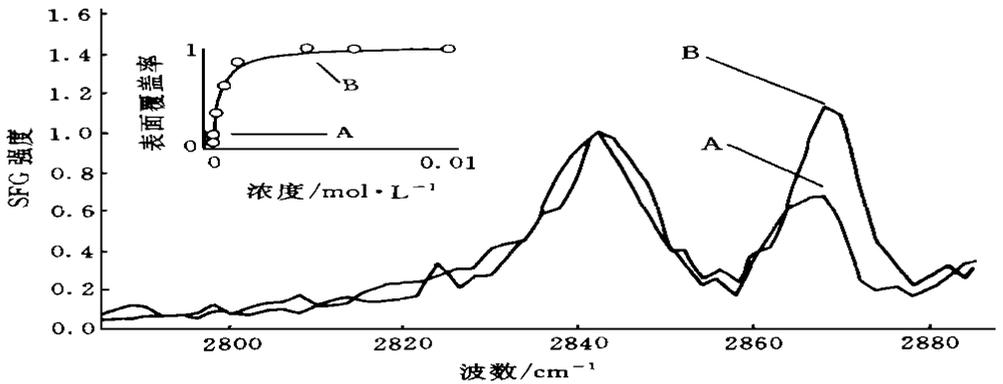


图 6 D_2O 中 SDS 不同浓度时, 在 $\text{D}_2\text{O}-\text{CCl}_4$ 界面上 SDS 的 SFG 谱

SDS 浓度, 0.1 mmol/L , ..., 5.0 mmol/L . 其中插图为 $\text{D}_2\text{O}-\text{CCl}_4$ 界面 SDS 吸附等温线,

20 光的偏振态: 输出 S 偏振, 可见光 S 偏振, 红外光 P 偏振

图 6 是当 SDS 在 D_2O 中的(体相)浓度为 0.1 至 5 mmol/L 时 SDS 在 $\text{D}_2\text{O}-\text{CCl}_4$ 界面乙基和甲基对称伸缩振动的 SFG 谱图, 辐射光偏振态同图 5; 其中的插图是 SDS 的表面复盖率随体相浓度变化的曲线, 它作为 SDS 在 $\text{D}_2\text{O}-\text{CCl}_4$ 界面的吸附等温线, 温度 20°C , 浓度单位 mol/L , 与 Frumkin 吸附等温线相一致. 由图 6 可看出, 甲基对称伸缩振动强度随着 SDS 表面复盖率的增加明显增强, 而此甲基峰强度反映了垂直于界面的甲基基团对称伸缩跃迁偶极矩振动的平均取向. 烷基链中虽然有歪扭缺陷(gauche defect)影响着甲基峰强度, 但它们是随机的. 因此, 当 SDS 的表面复盖率较高, 即表面浓度较高时, 甲基基团的取向是垂直于界面这一事实表明, 在 $\text{D}_2\text{O}-\text{CCl}_4$ 界面紧密排列的 SDS 分子的烷基链取向是垂直于界面的. 不同表面浓度时, 在 $\text{D}_2\text{O}-\text{CCl}_4$ 界面 SDS 单分子层的有序排列示意图见图 7.

SFG 方法用于表面和界面科学研究至今已有较多的文献报道. 本文主要涉及了表面活性剂的烃基链在表面或界面上的行为特性, 但是像 Richmond 等将 SFG 方法应用于液-



图 7 D_2O-CCl_4 界面上 SDS 单分子层的有序排列示意图

(A) 低表面浓度; (B) 高表面浓度

液界面研究表面活性剂的结构特性还是第一次。作为表面振动光谱学的一种方法,它可以对更宽波段(例如覆盖整个中红外波段)的基团进行表征,文献^[6]就是一例,还有例如 Zhu X. D. 等^[8]报导了熔融石英片上香豆素 504 在 $920 \sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ 内的 SFG 谱图。

参 考 文 献

- 1 Shen Y R. Surface properties probed by Second-Harmonic and Sum-Frequency Generation. *Nature*, 1989, **337** (9): 519 ~ 525
- 2 Messmer M C, Conboy J C, Richmond G L. Observation of molecular ordering at the liquid-liquid interface by resonant sum frequency generation. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**: 8039 ~ 8040.
- 3 Robert W B. *Nonlinear Optics*. New York: Academic Press INC., 1992, Chapter 1 and 2
- 4 Harris A L, Chidsey C E D, Levinos N J, Loiacono D N. Monolayer vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation at metal and semiconductor surfaces. *Chemical Physics Letters*, 1987, **141**: 350 ~ 356
- 5 Hunt J H, Shen Y R. Observation of C-H stretch vibration of monolayers of molecules optical sum-frequency generation. *Chemical Physics Letters*, 1987, **133**: 189 ~ 192
- 6 Miragliotta J, et al. Infrared-visible sum-frequency generation spectra of CO on Ni(100). *Applied Physics A* 1990, **51**: 221 ~ 225
- 7 Rouhi M. Surfactant molecules ordering viewed at liquid-liquid interface. *Chemical & Engineering News*, 1995, **73** (32): 6
- 8 Zhu X D, Suhr Hajo, Shen Y R. Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation. *Physical Review B*, 1987, **35**: 3047 ~ 3050