

催化研究中的实验方法

第 三 卷

表面和吸附物种的表征

〔美〕 R. B. 安德森 编
P. T. 道 森

科 学 出 版 社

催化研究中的实验方法

第 三 卷

表面和吸附物种的表征

〔美〕 R. B. 安德森 P. T. 道森 编

尹元根 高滋 沈师孔 等译

科 学 出 版 社

1 9 8 6

内 容 简 介

《催化研究中的实验方法》详细叙述了现今催化研究中的最新技术,共三卷。本书为这套丛书的第三卷。全书共七章,各章都包括有对某一方法及其原理、所用设备、所得数据及其注释的描述。第一、二章是关于表面能谱和固体表面的电子能谱的介绍;第三章叙述衍射方法;第四章阐述分子束散射在催化研究中的应用;第五章介绍离子散射能谱;第六章叙述脱附方法;最后一章介绍红外光谱。本书可作为有关催化的科学研究人员及大专院校师生参阅的工具书。

EXPERIMENTAL METHODS IN CATALYTIC RESEARCH

Vol. III

Characterization of Surface and Adsorbed Species

Edited by R. B. Anderson and P. T. Dawson

Academic Press, New York, 1976

催化研究中的实验方法

第 三 卷

表面和吸附物种的表征

[美] R. B. 安德森 P. T. 道森 编

尹元根 高滋 沈师孔 等译

责任编辑 王丽云 陆晓明

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年6月第一版 开本: 787×1092 1/32

1986年6月第一次印刷 印张: 11 5/8

印数: 0001—2,500 字数: 261,000

统一书号: 13031·3190

本社书号: 4229·13—4

定价: 2.75 元

序 言

在本世纪内，催化已从一种实验室的研究探索发展成为化学和石油工业的一种重要组成部分。在将来生产代用流体燃料的新过程中，催化仍将起同样重要的作用。催化剂的发展最初是一门神秘的技艺，需要费力而又单凭经验的试验工作。这些试验今后可能永远是催化剂发展工作的一部分，但是通过利用现有的大量科学的和实践的资料，并使用现代研究工具，这个过程可以加快进行。在实践发展的同时，应用了新的研究工具来考察催化剂和催化反应。在这些新的实验方法中，有些是专为催化而发展的，而其余则取自化学和物理学。这些改进了的研究工具以及因使用这些工具而产生的概念，消除了关于催化的很多神秘之点，然而，它们也揭示了许多新的、有待解决的问题。自从1935年以来，用于催化研究的实验方法在种类和复杂性上都增加了，因此要掌握所有可用的技术是困难的。

在六十年代中，在纯粹研究和应用研究（分别以清洁表面和沾污表面的研究为代表）对于推进我们对催化的了解上究竟孰优孰劣的问题，经常发生热烈的争辩。到七十年代中这些争辩已经平息下来，那时研究人员认识到这两种探讨方法都是必需的，而且也只有较少的实验人员现在还在表面清洁度方面坚持这一边或那一边。此外，表面物理学家用以研究简单的非反应系统的精致方法，现已成为应用催化实验室的必要表征工具。第三卷即是由这一领域专家们撰写的，对这些方法提供了一系列说明材料。如象在第一卷中一样，各章都

包括有对于某一方法及其基本原理、所用设备、所得数据及其诠释的描述,最后是关于与催化研究有关的专门问题的说明。第二卷介绍的是实际催化剂的制备和考察,而第三卷则是表面与吸附物种(species)的表征。

过去十年中,我们看到了用于表征表面和吸附物种的很多种卓有成效的技术引入到表面科学中。现在这些技术在或大或小的程度上正用以研究催化剂及催化过程。第三卷对这些严格的实验方法及其理论基础提供了一个实用的指南。表面科学家为他们的这些技术用了一些方便而又令人迷惑的首字母缩略词(LEED, AES, PES, ESCA, FIM等)。第一章为这一大批表面能谱描绘了一个有用的概貌,并可用以给读者指点方向。其余各章是对这些方法中最有用的技术进行详细的说明。电子从固体出来的逃逸深度极短,这一点使它成为探测表面性质(无论是几何的还是电子的)的最重要的粒子。第二章叙述正迅速成为必不可少的表面分析工具的各种电子能谱。第三章概述了低能电子衍射在表面结构测定中的应用。现在散射技术正变得越来越重要,而第四、五两章就是分别讨论分子束散射和离子散射的。用得最多的表征吸附物种的技术包括可用几种不同方法中的任一种来进行的增层(adlayer)的脱附;而第六章就讨论这些脱附方法。最后,第七章叙述用于表面研究的红外光谱的现状。

显然任何一个实验室要选择一個与其所研究的问题和预算相称的表征技术是不应有困难的。但是人们普遍认为要对表面作出明确而不含糊的描述,是需要同时应用几种表面探测技术的,最好是结合在单一的实验系统中。

编者要求本卷各章的作者以在这些专业方面没有经验的物理化学家所能理解的水平来描述他们的专业。这些描述应能为理论和实验程序都提供一个适宜的介绍。这些目标已大

体上达到。编者一般地都接受各作者所选定的计量单位制，这些计量单位可能就是读者在这一特殊领域的现时文献中将要遇到的。

编者感谢 J. A. Davies, T. E. Madey, K. A. R. Mitchell, P. A. Redhead 和 B. R. Williams 等各位博士所提有益意见。

目 录

第一章 表面能谱介绍	1
I. Propst 图	1
II. 评价方法	2
A. 带宽和统计噪声	3
B. 灵敏度和本底	4
C. 分辨率和仪器响应函数	6
D. 取样深度——能量损失机理	7
III 能谱技术	9
A. 化学分析用电子能谱 (ESCA)	9
B. 微分能谱术	18
C. 出现势能谱	23
D. 衍射	25
E. 光谱	32
F. 离子反向散射	35
G. 质谱	37
IV. 小结	40
第二章 固体表面的电子能谱	42
I. 引论	42
II. 表面及其表征	43
A. 定义	43
B. 表面原子的几何结构	45
C. 表面原子组成	46
D. 表面电子结构	46
III. 表面电子能谱	49
A. 分类和说明	50
B. 电子跃迁过程	51

C. 电子能谱可以测量什么	58
IV. 实验方法	61
A. 一般要求	61
B. 电子、离子和光子源	63
C. 电子分析器	66
D. 样品制备	70
V. 光发射能谱 (PES; UPS, XPS)	72
A. 引论和一般特点	72
B. 轨道结合能	73
C. 跃迁几率	75
D. 内禀表面态	78
E. 化学吸附价轨道	82
F. XPS 结果	86
VI. Auger 电子能谱 (AES)	89
A. 一般评论	89
B. Auger 电子的能量分布	90
C. Auger 电子能量	93
D. ccc Auger 过程	94
E. ccv 及 cvv Auger 过程	97
F. Auger 发射电流	100
G. AES 的应用	106
VII. 场发射能谱与离子中和能谱 (FES, INS)	111
A. 一般特征	111
B. 跃迁几率	112
C. 数据简缩 (Data Reduction)	115
D. 试验结果及讨论	117
VIII. 出现势能谱及能量损耗谱 (APS, ELS)	119
A. 引言	119
B. 原子鉴定	119
C. 未填满电子态能谱	121
D. 填满价态及表面态能谱	123

E. 多电子和原子振荡的能耗	125
IX. 结束语	129
第三章 衍射方法	131
I. 引论	131
II. 表面的电子衍射	131
A. 衍射图样	131
B. 表面结构	138
C. 强度分布图	142
D. 衍射束的角宽	144
E. 反相畴 (Antiphase Domain)	145
F. 温度效应	145
G. 重结构	146
H. 形成小平面 (Faceting)	147
I. 电子激发脱附和分解	148
J. 多种联合技术对吸附的研究	148
III. 用衍射技术研究催化作用	149
A. 粘附几率	150
B. 反应物的表面扩散	151
C. 分解	152
D. 合成	152
IV. 影响催化反应的因素	155
A. 阶梯表面	155
B. 多晶	157
C. 合金表面	157
D. 不饱和烃和芳烃的吸附	158
E. 阶梯表面上的催化	159
V. 结论	160
第四章 分子束散射在催化研究中的应用	161
I. 引论	161
A. 分子束散射作为分析技术	162

B. 分子束散射作为研究技术	163
II. 实验方法	164
A. 中性分子束源	165
B. 中性束的截取 (Neutral Beam Tailoring)	167
C. 表面制备	170
D. 检测	170
III. 分子束散射在表面表征中的应用	172
A. 表面静态性质	172
B. 表面动态性质	176
C. 表面吸附物	179
IV. 用分子束散射研究多相催化反应	182
V. 结束语	186
第五章 离子散射能谱	188
I. 引论	188
II. 物理原理	191
A. 弹性散射	191
B. 能量损失过程	193
C. 散射离子的中和作用	195
D. 沟道效应	203
III. 高能散射	204
A. 表面分析与催化研究	204
B. 纵深分析 (Depth Analyses)	209
IV. 中能散射	212
V. 低能散射	214
A. 表面成分分析	216
B. 吸附层的结构	219
C. 双散射与表面缺陷分析	221
VI. 核技术和 X 射线技术	223
VII. 结论	225
第六章 脱附方法	226

I. 引论	226
II. 热脱附法	227
A. 引言	227
B. 实验方法	228
C. 热脱附谱的理论解释	232
D. 应用热脱附法研究催化反应	242
III. 电子激发脱附	249
A. 引言	249
B. 理论	249
C. 实验方法	252
D. 应用 ESD 研究 CO/W 体系	261
IV. 次级离子质谱法	266
A. 引言	266
B. 理论	266
C. 实验方法	267
D. SIMS 方法的应用	272
V. 场脱附质谱法	277
A. 引言	277
B. 场脱附理论	279
C. 实验方法	283
D. 场脱附质谱法的应用	292
VI. 光子和声子脱附	293
A. 光脱附	293
B. 声子脱附	299
VII. 结束语	300
第七章 红外光谱	301
I. 引论	301
II. 红外光谱的概况	302
A. 基团频率和化学分析	302
B. 吸收带的强度	306

III. 透射光谱	310
A. 氧化物和担载金属	310
B. 蒸发薄膜	315
IV. 反射光谱	321
A. 概述	321
B. 金属表面上的反射	323
C. 反射-吸收光谱的实验情况	329
D. 内反射红外光谱	339
E. 振动光谱的其他代替方法	339
V. 结论	340

第一章 表面能谱介绍*

Robert L. Park

SANDIA LABORATORIES ALBUQUERQUE, NEW MEXICO

I. Propst 图

十年来,固体表面能谱分析技术的大量产生,促使我们尽力创造以首字母缩略词表示的谱仪名称.今后,能谱术的生产期,还会不会无止境地继续下去,或是当我们一个接一个地研究完所有的可能性时,就突然终止了?仔细研究闻名的Propst图(图1),可以得到这种可能性究竟有多大的量的概念.图上的圆圈表示被分析的样品,朝里的箭头相当于可能的表面探头,朝外的箭头相当于传递样品信息的次级粒子.看来,一个朝里的和一个朝外的箭头的组合,可以建立一种能谱分析技术.然而,这样的组合只有36种,它们都已经被试过,其中约半数,已不同程度地被大家采用,但是实际上,存在的技术显然比这些要多得多.

谱术的多样化来自于以下的事实:每一种组合或一个朝里的和一个朝外的箭头,取决于所测量的探头和发射粒子的性质,可以引出几种完全不同的能谱.例如,一个电子由表面弹性散射的动量变化,能提供表面原子排列的信息.另一方面,测量散射电子特征能量损失,却可得到下列现象的信息,诸如:芯能级激发,电子气的集体振动(collective oscillation

* 本文得到美国原子能委员会的资助.

of the electron gas), 表面原子的振动方式。究竟得到哪个方面的信息, 取决于所涉及的能量范围。因而, 看来新的可能性好象是无限的。此外, 对试验过的、并被摒弃的陈旧技术, 由于技术的发展, 它们的限制被取消了, 或者它们的结果, 可由新的理论模型作出解释, 都可冀求再次被发现。

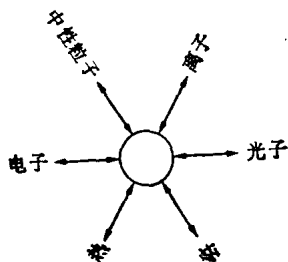


图1 Propst 图。圆圈表示被分析的样品, 朝里的箭头表示用于激发样品的各种探头, 这些激发可能产生的响应, 以朝外的箭头来表示, 后者传递样品的信息。每一种谱术能以一个朝里的与一个朝外的箭头的组合来表示。但是, 每一种组合, 根据测量的探头和输出的性质不同, 还可以引出几种不同的谱术。

对于表面科学中已经证明是有用的许多谱术, 将在下面章节中详细评述。在绪论性的本章中只可能做得比提供一个技术目录稍多一些, 同时强调一下, 那些最能说明此丰富多变领域的基本原理的谱术。

II. 评价方法

将表面谱术排队评比, 至多是一种有趣的娱乐, 因为这里每种技术都是从不同的方面观察表面。所以, 不能将表面能谱的有关优点与希望解决的问题分割开来。然而有些参数是所有能谱共有的, 如分辨率和灵敏度。不幸的是, 这些参数的应用可能变得很不可靠。首先, 它们的灵活性很大, 例如通常

为了求得带宽或非破坏性，可以在相当宽的范围内牺牲灵敏度和分辨率。这些参数间的最合适的配合，取决于你想了解的是什么。因此，仅仅列举一种技术的灵敏度，而没有说明它与其它参数间的关系，是会使人误解的。甚至可能难于将技术的内在局限性和仪器本身的及使用者的局限性区别开来。这正如：“对生手来说，弦乐器就是提琴”一样。

A. 带宽和统计噪声

表面能谱的一个共同特点，是它们依赖于真空环境。真空是一个极好的惰性环境。但从多相催化的观点看来，却给人留下一个问题，即需由约 10^{-10} 托压力下测得的实质上静态的表面性质，外推到在较高压力下反应时表面的动态情况。但是，表面科学家却满足于 Tennessee Williams 的剧本《热铁皮屋顶上的猫》中 Big Daddy 的讲话：“真空要比自然界用以代替真空的某些东西好得多”。因为即使在 10^{-10} 托压力下，2 小时内表面上就能凝聚一个完整的单分子沾污层。这种沾污速率决定了表面测量中能允许的最大时间常数。

硬性规定在一段有限的时间间隔内完成测量，这就必然产生统计学上的不可靠性。这种“散粒效应”^[90]是因讯号由不连续的量子组成所引起的。由 Poisson 定律，散粒效应能以讯号对散粒噪声的比 S/N_s 表示：

$$S/N_s = (\sigma IT)^{1/2} \quad (1)$$

式中 T 是测量时间， I 是探测样品的速率， σ 是每个探测过程计得的讯号数。必须注意由单粒子撞击倍增器产生的电子猝爆构成一个讯号，倍增器的用途只是保证每一讯号都被计数。但是输出脉冲大小不一，如对脉冲积分，而不是计数的话，会由倍增器引入附加噪声，后者取决于脉冲高度分布的矩^[99]。

散粒效应产生白色噪声谱,那就是说,它的大小仅取决于带宽(测量时间常数 T 的倒数)。在原则上,通过增加 I 或 T ,能得到任意大小的讯号对散粒噪声比,当然, I 究竟能达到多大是有实际限度的,正如 T 变为占单分子层沾污时间的可观部分时,测量就变得不可靠了一样。

目前存在一种不恰当的倾向,即把可得到的带宽的增加与灵敏度增加等同起来,表面分析技术的灵敏度专门以能够进行有意义测量的那个最小的单分子层分数来表示。举一个例子, Harris^[37] 曾首先估计电子激发的 Auger 能谱的灵敏度,为单分子层的十分之一。从那时以来,由于技术上的改进,可得到的带宽已接近增加了三个数量级(如果根据每一种改进方法本身提出的优点累加起来至少可以增加七个数量级),带宽每增加一次,总有人欢呼灵敏度又增加了一次(例如看 Palmberg 等^[74])。但是,将现在的 Auger 能谱与当时 Harris 所做的能谱相比,显而易见,表面技术中测量速度引人注目的增加并未引起灵敏度同时按比例增加。那么什么东西限制了灵敏度呢?

B. 灵敏度和本底

Lander^[52] 在一篇为新的研究领域奠定基础的文献中,证实了电子轰击表面的次级发射电子谱中,存在 Auger 电子发射峰。他还阐述了确定它们形状的主要因素*, 不幸的是, Auger 电子只占次级电子的很小一部分,这使电子激发的 Auger 电子谱术(EEAES)看来似乎不能供作一种灵敏的表面分析方法。十五年之后, Harris^[37] 指出,通过对次级发射能谱取导数的简便办法, Auger 发射的特征就能大大增强。Harris

* 早二年, Steinhardt 和 Serfass^[59] 曾描述过一架采用 X 射线激发的实用 Auger 能谱仪。

简单地利用了以下事实：即根据 Auger 发射峰的相对尖锐性，可将它们从其它大部分次级电子谱线中区分出来。每一种能谱都是依靠这类辨识的特性，将所希望的讯号从探头不加区别激发的不需要的发射本底中挑选出来。

每种分析技术的灵敏度，最终被本底的残余量所限制，而这种残余量在某方面是与所希望的讯号相关联的。如果我们增加初级电流，本底与散粒噪声不同，它将随讯号按正比关系增加。然而让我们假设，通过无限制增加测量时间，可以任意减少统计噪声。这是不是就意味着在原则上我们能检出本底上任何讯号，而不管这些讯号是多么小呢？令人不快的是，回答是否定的。如果一个科学家进行一种测量，即使有无限的耐心，在他完成之前，也会出某些差错。这种现象对于每个实验工作者都是熟悉的，它被恰当地叫做“闪变效应”。

有关低频或闪变噪声的来源，已经介绍了很多。在真空管放大器中，认为它是由物质扩散越过发射体表面产生的功函数变化所引起的^[40]。在固态放大器中，它通常是与“慢”表面态的存在相联系的^[62]。因此，一般说来，讯号对闪变噪声的比可看作整个系统稳定性的量度。与散粒效应或测量回路中热噪声引起的白色噪声相反^[46]，闪变噪声可以 $1/f$ 谱来描述。因此，它的增加与测量所需的时间成正比关系。这件事有点象用米尺直接测量公路的宽度，你测量得越仔细，在你完成之前，被卡车辗过的几率就越大。

本底高度的影响是放大闪变噪声，在大本底存在下，任何一次测量参数时，时间的微小变化可以完全湮没一个讯号。增加灵敏度，相当于压低谱线中低频 Fourier 成分。不管你做的能谱如何复杂，单单衰减本底^[40,95]只能简化图谱的分析，但是对增加灵敏度却没有好处。