Journal of the Korean Chemical Society
2006, *Vol. 50, No. 6*
Printed in the Republic of Korea

표면의 이해를 위한 새로운 연구 방법 - 합 진동수 발생 진동 분광법

김 학 진*
충남대학교 화학과
(2006. 8. 10 접수)

New Research Tool for Understanding of Surfaces - Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy

Hackjin Kim*
Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea
(Received August 10, 2006)

요 약. 비선형 분광법의 하나인 합 진동수 발생 진동 분광법 (SFG-VS, sum frequency generation vibrational spectroscopy)은 표면의 분자에 대하여 선택적으로 높은 감도의 진동 스펙트럼을 제공한다. 이로 인해 SFG-VS는 다양한 표면 연구에 이용되고 있다. 본 총설에서는 SFG-VS의 연구 대상, 실험 방법, 이론적 배경, 상업적 분광기로서의 가능성 등에 관하여 살펴보았다.

주제어: 표면, 합 진동수 발생 진동 분광법, 비선형 분광법

ABSTRACT. The vibrational spectrum of molecules on surfaces can be measured with high selectivity and sensitivity using sum frequency generation vibrational spectroscopy (SFG-VS). Selectivity and sensitivity of this non-linear spectroscopy have made it an effective experimental tool in surface research. Surface systems studied with SFG_VS are surveyed, and experimental and theoretical background of SFG-VS is briefly reviewed.

Keywords: Surface, Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy (SFG-VS), Non-Linear Spectroscopy

배 경

분자 수준에서 볼 때 표면은 매우 복잡하여 또 하나의 상 (phase)이라고도 할 수 있다.[1] 고체 액체 물질과 같은 응축 상 (condensed phase)의 표면, 전극의 표면, 센서의 작동 면, 물과 기름 사이 면, 콜로이드, 금속 촉매 등 다양한 표면들을 생활에서 접할 수 있다. 거품은 두 개의 표면으로 이루어진 막이며, 세포막은 복잡하고 불균일한 표면이다. 또한 접착, 윤활, 부식, 세척 작용 등 표면에서 일어나는 많은 과정들에 관하여 미시적으로 정확하게 이해하지 못하고 있다.

응축 상 내부의 분자들과는 미시적으로 다른 환경에 존재하는 표면의 분자들에 대한 연구를 위해서는 뛰어난 감도와 선택성을 가진 실험 방법이 필요하다. 표면에 존재하는 분자는 그 수가 많지 않기 때문에 신호/잡음 비가 충분히 큰 신호를 얻기가 쉽지 않다. 표면의 분자와 같은 분자들로 이루어진 응축 상이 배경으로 존재하는 경우, 표면 분자와 배경 분자를 구별할 수 있는 선택성이 필요한데, 보통의 분광법은 이러한 선택성을 가지고 있지 않다. 이러한 실험 연구의 어려움으로 인해 표면에 대한 미시적 이해는 크게 부족하며, 기초과학적 연구보다 실용적 측면의 연구가 표면 연구의 주를 이루고 있다.

전통적으로 표면에 관한 기초 연구들은 표면의 오염을 지연할 수 있는 고진공 조건에서 수행되어 왔으며, 금속과 같이 진공 상태에서도 안정한 표면들이 주

된 연구 대상이었다. 1980 년대 후반 이래 이루어진 다양한 고분해능 현미경들의 개발로 인해 여러 가지 표면들이 새롭게 연구 대상에 포함되었지만, 현미경의 영상은 표면 분자의 화학적 확인 등에 관하여 만족할만한 정보를 제공하지 못한다. 분자 구조와 동역학에 관한 미시적 정보를 제공할 수 있는 분광학적 방법들은, 앞에 언급한 선택성과 감도 문제로 인해 표면 연구에는 널리 활용되지 못하고 있다. 라만 분광법의 하나인 *표면 강화 라만 분광법*(SERS, surface enhanced Raman scattering)과 적외선이나 가시광선을 이용하는 흡수 분광법의 하나인 *완전 내부 반사 분광법*(TIR, total internal reflection) 등이 표면 연구에 간혹 사용되는 분광학적 방법들인데, 감도, 선택성, 시료의 조건 등에서 단점을 가지고 있다.

비선형 분광법인 *합 진동수 발생 분광법*(SFG, sum frequency generation)은, *Fig.* 1(a)에서 보는 바와 같이, 두 개의 레이저를 시료에 동시에 쪼일 때 두 레이저

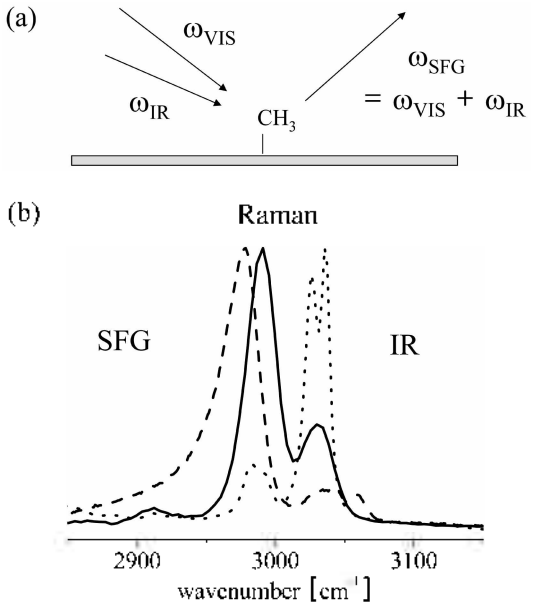

Fig. 1. (a) SFG 는 시료에 두 개의 레이저를 쪼여 두 레이저의 진동수의 합에 해당하는 고간섭성 (coherent) 빛이 신호로 발생하는 비선형 현상으로, 일반적으로 분자의 진동 운동과 공명하는 적외선 영역의 레이저와 가시광선 영역의 레이저를 광원으로 사용한다. 적외선 영역의 레이저 파장에 변화를 주어 SFG 스펙트럼을 얻는다. (b) C-H 신축 영역에서의 HMX 분자 결정의 적외선 흡수, 라만, SFG 스펙트럼.[3] SFG 스펙트럼은 적외선, 라만 스펙트럼과도 상이하다.

의 진동수 합에 해당하는 진동수를 가진 빛이 신호로 발생하는 *3 파 혼합 과정*(three-wave mixing process)의 하나이다.[2] 입사 레이저의 파장을 조정(scan)할 수 있으면, *Fig.* 1(b)와 같은 스펙트럼을 측정할 수 있다. *Fig.* 1(b)의 스펙트럼은 고체 폭약으로 널리 사용되는 HMX(cyclotetramethylene tetranitramine(CH_2NNO_2)$_4$) 결정의 스펙트럼이다.[3] HMX의 SFG, 라만 적외선 스펙트럼은 약간씩 다르다. SFG 스펙트럼의 중요한 특성은 그 선택 규칙으로, 분자의 공간적 배열과 같은 거시적 측면이나 분자 내부 대칭성과 같은 미시적 측면에서 모두 비대칭(asymmetric)이어야 SFG 활성을 갖는다. 구성 분자들이 광학적 활성을 가지고 있는 경우를 제외하고는 대부분의 응축 상 내부 분자들은 - 액체와 같이 무질서한 구조 속에서도 거시적 대칭성을 갖기 때문에 SFG 신호를 만들지 않는다. 표면을 중심으로 양쪽은 다르기 때문에, 표면에 존재하는 분자들은 거시적 대칭성을 가지지 않으며, 이로 인해 표면의 분자들은 응축 상 내부의 분자들과는 달리 SFG 활성을 위한 필요조건인 비대칭성을 만족한다. 이러한 SFG의 선택 규칙으로 인해 표면 연구의 중요한 장애의 하나인 선택성 문제가 해결된다. SFG 분광법은 레이저를 사용하는 비선형 분광법으로 매우 강한 고간섭성(coherent) 신호를 만들기 때문에 표면 분자의 수와 관련된 감도 문제 해결에도 큰 도움이 된다. 또한 레이저의 편광(polarization)을 활용하는 경우 다른 분광법들을 통해 얻을 수 없는 표면에 관한 여러 가지 정보를 얻을 수 있다. fs 또는 ps 펄스 레이저를 사용하면 표면에서의 동역학에 관하여 펄스 폭에 상응하는 시간 분해 연구가 가능하다.

1960 년대 초 합 진동수 발생 현상을 처음 관찰한 이래,[4] 적외선 영역의 레이저 빛을 가시광선 영역으로 바꾸는 *2 배수 진동수 발생*(SHG, second harmonic generation)을 비롯하여 다양한 SFG 현상들이 여러 분야에서 이용되고 있지만, 최근 들어 SFG라 함은 1980 년 중반 이후 버클리 물리학과 Shen 그룹에서 시작된 이후[5] 세계적으로 활발히 연구되고 있는 진동 운동과 관련된 SFG 분광법(SFG-VS, SFG vibrational spectroscopy)을 가리킨다. 본 총설에서는 주로 2000 년 이후 문헌을 중심으로 SFG-VS(이하 SFG)에 관하여 살펴보고자 한다. 필자가 아는 범위에서 현재 국내에서 SFG 실험 연구 결과를 발표하고 있는 연구실은 서강대학교 물리학과 김도석 교수팀이 유일하며,[6] 고려대학교

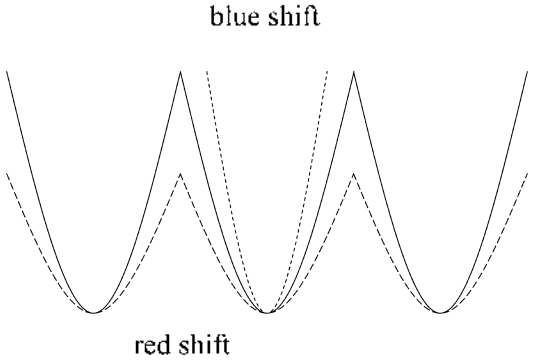

Fig. 2. 분자에 압력을 가하면, 포텐셜 함수의 경사가 급해져 진동 운동의 진동수가 증가하기도 하지만(blue shift), 주변 분자들과의 상호 작용이 활성화되어 포텐셜 함수의 경사가 줄어들어 진동수가 감소하기도(red shift) 한다. SFG 스펙트럼으로 측정되는 표면 분자의 진동 운동 진동수는 응축 상 내부 분자의 진동수와 같은 경우도 많으며, 그림에서와 같이 포텐셜 함수의 변화에 따라 증가하거나 감소한다. 또한 응축 상 내부에서와는 전혀 다른 구조를 가져 응축 상 분자와는 매우 다른 스펙트럼을 보여주기도 한다. 포텐셜 함수의 변화는 스펙트럼의 위치뿐만 아니라 모양과 선폭에도 변화를 가져온다.

화학과 조민행 교수를 포함한 물리화학 연구팀에서도 SFG 실험을 시도하고 있다.

진동 운동 스펙트럼은 다른 분광법의 스펙트럼과 마찬가지로 분자의 화학적 확인에 이용될 수 있다. 분자의 기능기들은 분자의 미시 환경 변화에 대해 각기 다르게 감응하기 때문에, 진동 운동 스펙트럼을 분석하면 분자 환경에 관한 정보를 얻을 수 있다. 분자의 진동 운동 특성은, *Fig.* 2에서 보는 바와 같이 $V=kx^2/2$로 표시되는 조화 진동자의 포텐셜 함수를 기초로 분석한다. 압력이 높아지면 일반적으로 포텐셜 함수의 경사가 급해져 스펙트럼은 높은 에너지 쪽으로 이동한다. 하지만 높은 압력에서도 분자간 상호 작용이 안정화 방향으로 강화되면 포텐셜 함수의 경사가 작아져 스펙트럼은 낮은 에너지 쪽으로 이동한다. 표면의 분자는 응축 상 내부의 분자와 같은 스펙트럼을 보여주기도 하고, 압력의 효과와 마찬가지로 표면의 미시 환경 효과가 반영된 스펙트럼을 보여주기도 한다. SFG 스펙트럼은 표면에 존재하는 분자들의 스펙트럼이라는 점을 제외하면 다른 스펙트럼들과 마찬가지로 흡수 띠의 위치, 세기, 선폭, 모양 등 스펙트럼의 특성을 규정하는 요소들로 분석된다. 분자 내부 외부 환경의 영향이 스펙트럼 요소들에 반영되기 때문에, SFG 스펙트럼은 표면의 분자, 나아가 표면의 특성에 관한 정보를 제공한다.

SFG 연구의 예

거시적으로 표면 특성은 표면 장력으로 표시되며, 표면 장력에 미치는 영향의 특성에 따라 용질 분자들을 구분하기도 한다. 용질의 농도 증가에 따라, 표면 장력이 증가하거나 감소한다. 비누와 같은 계면 활성제는 표면 장력을 급속히 감소시키지만 일정 농도 이상에서는 표면 장력에 별로 영향을 주지 않는다. 어떤 물질은 표면에 단층으로 흡착한 후에는 더 이상 흡착하지 않지만(대개 화학적 흡착), 어떤 물질은 제

Table 1. SFG 연구 대상

구분	예	기존 연구 방법
표면	액체 표면 - 수용액 등 - 첨가 용질 효과 고체 표면 - 고분자 또는 분자 결정	x-ray, neutron reflectivity ellipsometry, 고분해능 현미경
계면 (파묻힌 계면)	액체 / 액체 - 물 / 기름 , 계면활성제 액체 / 고체 - 전극 표면 고체 / 고체 - 고분자 / 고분자 , 접착제	Brewster angle microscopy TIR, SPR
흡착	금속 표면 - 촉매 , 전극 금속 이외 표면 - 단백질 , 센서	UHV SERS, SPR
막	LB film, SAM, CVD, coating, colloid	고분해능 현미경 표면장력 , SPR

LB = Langmuir-Blodgett　　SAM = self-assembled monolayer
CVD = chemical vapor deposit　　TIR = total internal reflection
SPR　surface plasmon resonance　　UHV　ultra-high vacuum
SERS　surface enhanced Raman scattering

속적으로 다층 흡착하기도 한다(대개 물리적 흡착). SFG를 통한 얻어지는 표면에 존재하는 분자의 진동 운동 에너지 구조와 관련된 정보는 표면의 거시적 특성과 밀접한 관계를 갖는다. *Table* 1에 나와 있는 SFG가 적용된 시스템들은 필자의 주관에 따라 분류한 것이다.

표면

액체 표면. 메탄올, 아세톤, hexane과 같은 유기 물질 액체 표면에 관한 SFG 연구[7]도 수행되었지만 액체 표면 중에서 가장 관심을 끄는 표면은 역시 물의 표면이다.[8] 유기 물질의 C-H 진동 스펙트럼은 선폭이 비교적 좁지만, O-H 진동 스펙트럼은 수소 결합으로 인해 선폭이 매우 넓다. 물의 표면에 대한 SFG 스펙트럼은 3700 cm^{-1}에서 좁은 선폭의 스펙트럼도 보여주는데, 이는 표면에 노출되어 다른 물 분자와 수소 결합을 하지 않는 O-H 진동 운동에 의한 것이다. 3000 - 3500 cm^{-1} 영역에서 나타나는 넓은 스펙트럼은 분자 환경과 결합 특성에 따른 여러 개의 스펙트럼으로 분해 (deconvolute)된다. 물에 산이나 염이 첨가되면 양이온과 음이온의 분포 차이로 인해 *이중층*(double layer)을 형성하는 등 물 표면 구조에 변화가 생기며, 이러한 구조 변화를 SFG 스펙트럼을 통해 알 수 있다.

고체 표면. SFG를 이용하여 가장 많이 연구된 고체 시료는 고분자 물질이다.[9] 친수성, 소수성, 접착성, 기계적 특성과 같은 고분자 특성과 분자 기능기의 종류와 배향의 관계는 고분자 표면의 물성에 대한 근원적 이해를 제공할 수 있다. 고분자 시료의 SFG 스펙트럼은 시료의 준비 방법(solvent cast, spin coating 또는 extrusion)이나 문지르기(rubbing)와 같은 처리 방식 등에 영향을 받는다.[10] 합성 고분자뿐만 아니라 단백질과 같은 생체 고분자, 얼음, 다이아몬드, 고체 폭약 등과 같은 여러 가지 고체의 표면도 SFG를 이용한 연구의 대상이다.[11,12]

파묻힌 계면

파묻힌 계면(buried interface)은 물과 기름과 같이 섞이지 않는 액체들 사이의 면, 서로 다른 고체 사이의 접촉면, 액체와 닿아 있는 고체 표면 등을 가리킨다.[13] 이들 계면에 관한 연구에는 고분해능 현미경의 사용이 거의 불가능하지만, SFG는 이들 계면에 존재하는 분자들에 관한 정보를 제공할 수 있다. 다만 파묻힌 계면에 도달하기 위해 통과해야 하는 응축 상이 SFG에 사용되는 파장의 빛을 흡수하지 않아야 한다.

두 액체 사이의 계면. 사염화탄소와 물의 경계면에 존재하는 물 분자의 O-H 기들은 물/공기 표면의 O-H 기와는 다른 SFG 스펙트럼을 보여준다. 사염화탄소에 둘러싸여 수소 결합을 하지 않는 O-H 기는 공기에 노출되어 수소 결합을 하지 않는 O-H 기보다 낮은 진동수에서 나타나며, 3000 cm^{-1}부터 나타나는 수소 결합에 의한 폭넓은 스펙트럼이 사염화탄소/물, hexane/물 계면에서는 관찰되지 않는다. hexane/물 계면에서는 수소 결합을 하지 않는 O-H 기의 좁은 스펙트럼도 거의 관찰되지 않는다.[14] 또한 계면 활성제를 사용하여 액체/액체 계면의 특성을 연구한 예도 보고되어 있다.[15]

액체/고체 계면. 가장 중요하게 연구되고 있는 액체/고체 계면은 전기화학 반응의 전극 표면이다. 전극 표면에 분자가 흡착하는 과정과 흡착 후 표면에서 일어나는 화학 반응 연구에 SFG를 사용할 수 있으며, 특히 연료 전지와 관련된 전기화학 반응들에 관한 연구들이 활발하다. SFG 스펙트럼을 통해 여러 종류의 전극 표면에 만들어지는 다양한 화학종들의 변화를 구별하여 관찰할 수 있다.[16] 또한 고체 표면을 따라 배향하는 액체 분자들에 관해서도 SFG를 통해 연구할 수 있는데, 사파이어(Al_2O_3) 표면에서의 물 분자들의 배향에 관한 연구가 그 예이다. 사파이어 표면의 전하 종류는 pH에 따라 달라지며, 그에 따라 표면의 물 분자 배향이 달라지는 것이 관찰된다.[17]

두 고체 사이의 계면. 고체/고체 계면 중에서 가장 관심을 끄는 것은 접착제 관련 부분이다. 자동차, 항공기, 우주선, 선박, 건설 현장, 전자 기구, 페인트, 잉크, 화장품, 폭발물 성형 등 접착 강도나 목적에 따라 매우 다양한 접촉제들이 사용되고 있다. 유동성을 가진 접착제가 경화되는 과정은 단순히 용매가 기화하여 생기는 변화일 수도 있고, 중합 반응의 결과일 수도 있다. 접착제의 표면에서 일어나는 물리 화학적 변화에 관한 분자 수준의 이해는 중요하다. epoxy 접착제에서 알 수 있듯이, 접착제로 사용되는 고분자 물질들은 두 가지 이상의 서로 다른 기능을 가진 분자 기능기들(예를 들어 형태를 유지하는 구조적으로 안정한 기능기와 접촉을 강화하는 극성을 띠는 기능기 등)로 이루어져 있다. SFG 스펙트럼은 OCH_3와 같은 기능기가 고체/고체 접촉면에 많이 분포함을 보여준다.[18]

흡착

금속 표면 흡착. 분자 촉매들이 개발되고 있지만 아직도 금속 촉매는 산업적으로 가장 중요한 촉매이다. 금속 촉매에 대한 흡착-화학 반응 과정 연구는 전통적으로 진공(UHV, ultrahigh vacuum)에서 이루어져 왔다. 금속 촉매에 관한 진공 실험 연구의 문제점 중 하나는 실제 촉매가 사용되는 조건과의 압력 차이이다. 고진공에서 수 기압의 압력 범위의 금속 표면 촉매 과정 연구에 SFG를 적용할 수 있다. 여러 가지 전이 금속 표면에서 일어나는 CO 산화 반응, 수소화 반응 등 여러 가지 촉매 반응에 관하여 폭넓은 연구가 이루어지고 있다.[19] 촉매 과정에 대한 SFG 연구는 금속 단결정 표면뿐만 아니라 산화물에 존재하는 금속 나노 입자 표면과 같이 복잡한 계에 대해서도 이루어지고 있다.[20] 특히 fs 펄스를 이용한 SFG 실험은 흡착된 분자의 배향에 관한 정보뿐만 아니라, 촉매 표면에서 일어나는 분자의 거동에 관하여 ps 분해능의 동역학적 정보도 제공한다.[21] 이러한 연구에서 많이 사용되는 *발색단*(chromophore)은 강한 SFG 신호를 주는 CO 분자이다. CO 분자는 잘 알려진 독성으로 인해 사용에 세심한 주의를 기울여야 하지만 강한 분광학적 신호로 인해 여러 분야 분광학적 연구에서 널리 사용되는 진동 운동 발색단이다.

금속 이외 고체 표면 흡착

광화학 반응에 널리 사용되는 TiO_2와 같은 산화물의 나노 입자 표면에 흡착한 분자들에 관한 연구에도 SFG가 이용된다.[22] 흡착 기층으로서 금속과 비금속의 차이(극성, 전기 전도도의 차이)는 여러 가지 분광학적 특성 차이로 나타난다. 이러한 금속과 비금속 흡착 기층의 차이는 특히 SFG 스펙트럼에서 뚜렷하게 나타난다. 이 차이에 관하여 아래 이론 부분에 좀더 언급되어 있다. 고분자 표면에 흡착된 단백질 분자와 지방산과 같은 거대 분자의 구조는 바이오 센서(biosensor)와 같은 응용 분야에서 중요하다. SFG 스펙트럼은 고체 표면에 흡착한 단백질 분자의 2차 구조에 관한 정보뿐만 아니라, 생물질의 흡착으로 인한 고분자 표면의 변화 - 표면의 *젖음*(wettability)이나 기계적 성질의 변화 등에 관한 정보를 제공한다.[23]

여러 가지 막

잘 알려진 금-황(gold-sulfur) 결합에 의한 alkanethiol 단층막과 같은 *자기 조직 단층막*(SAM, self-assembled monolayer)은, 금속 표면에 흡착한 분자들과는 다른 여러 가지 특성을 보여준다. 금과 같이 균일한 표면뿐만 아니라 나노 입자, 강철과 같이 불균일한 금속 면에 만들어진 SAM에 대한 SFG 스펙트럼도 보고되고 있다.[24] 또한 석영과 같은 절연체 표면에 다층막을 형성하는 지방산이나 지방질의 LB(Langmuir-Blodgett) 막에 대한 SFG 스펙트럼 측정도 가능하다.[25] LB 막은 분자 전자 기구, 광전기 기구, 비선형 기구의 소재로의 개발 가능성 때문에 널리 연구되고 있다. *화학 증착법*(CVD, chemical vapor deposition)으로 제조되는 CaP 막과 같은 재료들에 관한 연구에도 SFG가 사용되고 있다.[26]

기타

SFG와 고분해능 현미경의 하나인 NSOM(near-field scanning optical microscopy)을 결합하여 진동 운동에 관한 정보를 가진 높은 공간 분해능의 영상을 얻기도 한다.[27] 아래에서 다시 논의하겠지만, SFG 에 사용되는 두 개의 입사 레이저 모두가 시료와 공명하면 - 하나는 진동 운동 에너지 준위와 다른 하나는 전자 에너지 준위와 공명하면 매우 강한 SFG 신호가 얻어진다.[28] *광학적 활성*(chirality)을 가진 시료들에 대한 SFG 연구들도 많은 관심을 끄는 연구 주제이다. 단백질은 광학적 활성을 가지고 있기 때문에 *광학적 활성 SFG* (OA-SFG, optically active SFG)는 생물학적 거대 분자 연구에 널리 활용될 수 있을 것으로 기대되며, 여러 가지 조합의 편광을 SFG 실험에 사용하는 경우 그 활용도는 더욱 넓어질 것이다. 많은 광학적 활성을 가진 액체 시료, 단백질과 같은 생체 물질 필름, 단층막에 관한 SFG 연구가 보고되어 있으며, SFG를 이용한 영상을 얻은 경우도 있다.[29]

SFG 실험

개관

분광학 실험에는 기본적으로 광원, 신호 분산 기구, 신호 감지 기구가 필요하다. *Fig.* 3은 *Fig.* 1(b)의 SFG 스펙트럼을 얻는데 사용된 실험 장치의 개략도로,[12] 최근 들어 많은 SFG 스펙트럼이 유사한 실험 장치를 이용하여 측정되고 있다. Ti:sapphire 레이저의 펄스(~200 fs, ~800 nm)를 둘로 쪼개고 스펙트럼 상 변형

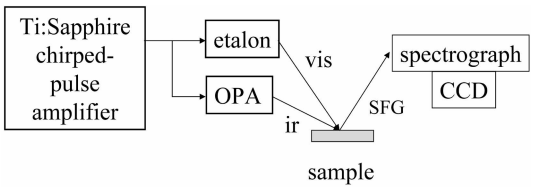

Fig. 3. *Fig.* 1(b)의 SFG 스펙트럼을 측정하는데 사용된 실험 장치 도식. 다이오드 레이저를 씨앗(seed)으로 하고, Nd:YAG 레이저를 펌프(pump)로 사용하는 일반적인 Ti:sapphire 증폭기(amplifier)의 출력을 둘로 나누어 SFG를 위한 광원으로 사용한다. 간섭계(ethalon)를 사용하여 1 cm^{-1} 이하의 선폭을 갖는 가시광선(800 nm 부근) 광원과 OPA(optical parametric amplifier)를 통해 ~300 cm^{-1}의 선폭을 갖는 적외선 광원이 만들어진다. 적외선 광원은 컴퓨터로 조정되는 $LiNbO_3$ 결정의 배향 각도에 따라 1000-8000 cm^{-1} 범위에서 조정할 수 있다. SFG 신호는 분광기(spectrograph)를 거쳐 CCD(charge coupled device)로 측정한다. 한 개 펄스가 전체 스펙트럼을 보여주며, 이를 축적하여 스펙트럼을 결정한다.

을 가해 SFG 광원으로 사용한다. 하나는 *간섭계*(etalon)를 통해 1 cm^{-1} 이하의 선폭을 가진 *협폭*(narrow band) 펄스로 만들고, 다른 하나는 OPA(optical parametric amplifier)를 통해 만든 ~300 cm^{-1} 정도의 선폭을 가지 적외선 영역 *광폭*(broad band) 펄스로 만든다. 협폭 펄스는 *가시광선*(vis) 광원으로, 협폭 펄스는 *적외선* (IR) 광원으로 사용된다. SFG 신호는 *분광분석기*(spectrograph)와 CCD(charge-coupled device)를 사용하여 측정하였다. SFG 스펙트럼의 분해능은 협폭 펄스의 선폭(1 cm^{-1} 이하)으로 결정된다. *Fig.* 1(b)의 SFG 스펙트럼은 1 kHz 반복 속도로 30초 동안 신호를 축적한 스펙트럼이다.

1980 년대 초기 SFG 연구에서는 ns Nd:YAG 레이저의 진동수 2배 출력(532 nm)과 출력 파장이 불연속인 CO_2 레이저를 광원으로 사용하였다. [SFG의 광원으로 가시광선이 아닌 근적외선 레이저를 사용하는 경우에도, SFG의 두 광원을 *가시광선*(*visible*)과 *적외선*(*IR*)으로 부르는 관행이 여기서 생긴 것으로 보인다.] 비선형 분광법의 경우, 광원인 레이저의 특성이 분광법의 효율에 특히 중요하다. 따라서 신호 분산 기구와 신호 감지 기구보다 레이저의 발전에 따라 비선형 분광법의 큰 발전이 이루어져왔다. 1970, 80 년대 일부 비선형 분광학자들은 직접 레이저를 개발하기도 하였다. SFG 분광법 역시 레이저의 개발에 따라 발전하고 있는데, 초기 ns Nd:YAG 레이저는 mode-locked ps Nd:YAG 레이저로 대체되어, 그 출력을 OPA를 통해 적외선 파장 영역에서 연속으로 만들어 IR 광원으로 사용하였다. 하지만 SFG 스펙트럼을 얻기 위해서는 IR 광원의 파장을 일일이 옮기면서 SFG 신호를 측정하였다.[적외선 레이저의 파장을 기계적으로 옮기면서 스펙트럼을 측정하는 것은 긴 시간이 걸릴 뿐만 아니라 신호/잡음 비 면에서도 좋은 스펙트럼이 아니었다. 또한 스펙트럼의 분해능도 8 cm^{-1} 정도로 좋지 않았다.[측정시간이 많이 걸리기 때문에 분해능이 높이기 어렵다.] 넓은 적외선 영역에서 스펙트럼을 얻기 위해서 Cs 증기나 수소 기체를 사용한 *라만 파장 이동기*(Raman shifter)나 *유도 라만*(stimulated Raman) 등을 사용하기도 하였지만 스펙트럼 자체가 크게 개선되지는 못하였다. 이렇게 적외선 파장을 기계적으로 이동하면서 스펙트럼을 얻은 실험 장치를 1 세대 SFG 분광기라 할 수 있다.

1990 년대 이후 Ti:sapphire 레이저의 보편화와 관련 광학 기구들의 발전은 적외선 영역에서 레이저 빛을 얻는 상황을 크게 개선하였다. Ti:sapphire 레이저와 이를 연계한 OPA는 선폭 200 cm^{-1} 이상의 광폭 적외선 레이저 광원을 쉽게 만든다. 아래에 논의된 *Fig.* 4

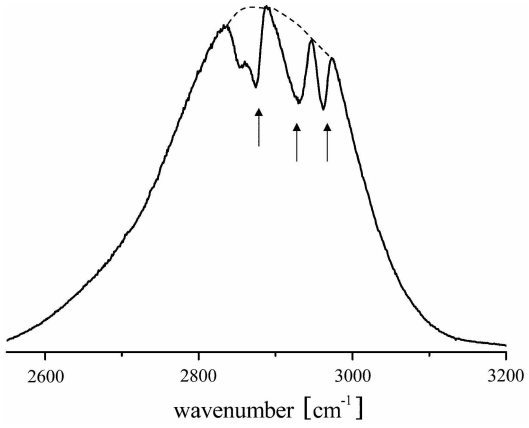

Fig. 4. 금(gold) 표면에 흡착된 octadecanethiol(ODT)의 SFG 스펙트럼. 넓은 스펙트럼은 금의 비-공명 항에 의한 스펙트럼이며, ODT CH_3 기의 공명 항에 의한 스펙트럼이 화살표로 표시한 파여진 흔적(dip)으로 나타나 있다. 두 감응도 항의 부호가 달라 - 위상 차이에 의해 스펙트럼상 반대로 나타나 있다. 2877 cm^{-1} CH_3 대칭 신축 운동(symmetric stretch), 2937 cm^{-1} CH_3 대칭 신축/변각 운동의 페르미 공명(symmetric stretch/bending Fermi resonance), 2964 cm^{-1} CH_3 비대칭 신축 운동(asymmetric stretch) 등 잘 알려진 스펙트럼들이 화살표로 표시되어 있다. 이 시료의 SFG 신호는 매우 강하여 SFG 분광기의 최적화를 위한 일종의 표준 시료로 이용된다.

의 스펙트럼은 광폭 적외선 레이저의 스펙트럼을 보여준다. 이 광폭 레이저를 사용하면 적외선 파장을 기계적으로 이동하지 않고 한 개의 레이저 펄스로부터 전체 스펙트럼을 얻을 수 있다. 따라서 스펙트럼을 얻는데 걸리는 시간이 천분의 일 수준으로 줄어들고, 신호/잡음 비도 크게 향상시킬 수 있다. 이는 *푸리에 변환*(Fourier-transform)이 분광법에 도입된 것과 유사한 변화이며, 이러한 광폭 적외선 레이저를 이용하는 분광기가 2 세대 SFG 분광기이다.

Ti:sapphire 레이저를 사용하는 2 세대 분광기에서는 대개 800 nm 부근의 근적외선을 *가시광선* 광원으로 사용하는데, *가시광선* 광원이 시료의 *전자 전이*(electronic transition)와 공명을 일으키면, SFG 신호는 10^4-10^5 배 정도 강해진다. 일반적으로 분자의 전자 전이는 넓은 흡수 띠를 갖기 때문에 공명을 일으키기 쉽다. SFG의 두 광원이 전자 전이와 진동 전이에 공명하는 *이중 공명*(double resonance)을 통해 SFG 스펙트럼을 측정하는 분광기를 3 세대 SFG 분광기라 할 수 있다. 전자 전이와 공명할 수 있는 레이저 광원으로는 Ti:Sapphire 레이저의 근적외선 출력을 진동수 2 배 또는 3 배하거나 *자유 전자 레이저*(free electron laser)를 사용할 수 있다. 물론 자유 전자 레이저는 실험대 위에 설치할 수 없는 레이저라는 제약이 따른다. 아직 3 세대 SFG 분광기가 널리 사용되고 있지 않지만 자외선 영역의 레이저 기술의 개선으로 멀지 않아 보편화할 것으로 전망된다.

Fig. 1(a)와 *Fig.* 3의 실험 구도는 표면에서 반사에 의해 SFG 신호가 만들어지는 구도를 보여주는데, 이외에도 시료를 투과하여 나오는 신호와 파묻힌 표면에서의 반사와 투과로 발생하는 구도에서 SFG 스펙트럼을 측정할 수도 있다.

상업적 SFG 분광기의 가능성

레이저 관련 기술의 눈부신 발전에 힘입어, 비선형 분광법에 활용될 수 있는 여러 가지 고출력 극초단 펄스 레이저들과 광학 기구들이 판매되고 있다. 20-30 년 전 실험실에서 직접 꾸며 사용하였던 광학 기구들 - 예를 들어 극초단 펄스의 시간 폭을 측정하는 *자기상관계*(autocorrelator) - 의 완제품들을 구입할 수 있다. 현재 상업화된 비선형 분광기로는 *순간 흡수 분광기*(transient absorption spectrometer)가 유일한 것으로 생각된다. [광원을 만드는 과정만이 비선형 과정인 순간 흡수 분광법을 비선형 분광법으로 분류할 수 있는가는 문제로 남는다.] 비선형 분광기를 상업화하기 어려운 중요한 이유들은, 분광기의 유지와 사용이 해당 분야 연구 경험이 없는 사용자들에게는 쉽지 않다는 점과 비선형 분광법을 통해 얻어지는 정보가 많은 사람들에게 일상적으로 필요한 것이 아니라는 점이다. 분광기의 가격 문제도 상업화의 걸림돌이 될 수 있지만, NMR 분광기의 가격을 고려할 때 앞의 두 가지 문제가 해소된다면 가격은 큰 문제가 되지 않을 것이다.

비선형 분광기의 상업화와 관련된 두 문제 중 물론 분광기가 제공할 수 있는 정보의 보편성 문제가 더 중요하다. 표면은 실용적인 면에서 매우 중요하다. 표면 분자의 진동 운동 스펙트럼을 적외선 분광기 조작과 같이 간단한 조작을 통해 얻을 수 있다면, SFG 분광기는 표면을 다루는 다양한 산업 현장에서 크게 각광받는 분석기기가 될 것이다. 단순하지 않은 레이저들을 필요로 하는 비선형 분광법을, 이들 레이저의 안정적 발진이 쉽지 않은 상황에서는 시도하기는 어렵다. 하지만 눈부시게 발전하고 있는 레이저 관련 기술 덕분에 최근 시판되고 있는 레이저들은 매우 안정적으로 작동하며, 별다른 사용 경험 없이도 운영할 수 있다. 또한 적외선 영역의 광학 기구들도 매우 빠르게 개선, 발전하고 있다. 따라서 SFG와 관련된 레이저 광원들의 *정렬*(optical alignment)을 자동화하여 이와 관련된 연구 경험이 없는 연구자들도 쉽게 사용할 수 있는 분광기를 제작할 수 있다면 SFG 분광기는 본격적으로 상업화될 수 있을 것으로 전망된다.

비선형 분광법을 위한 레이저 광원들의 정렬 부분은, 고분해능 현미경들을 실현한 마이크로 기계 공학의 발전을 생각할 때 어렵지 않게 해결될 수 있을 것으로 전망된다. 매일 미세 조정이 필요한 레이저의 안정성 역시 마이크로 기계공학의 도움으로 크게 개선되고 있다. 고감도의 *되먹임 제어*(feedback control)가 가능한 현재의 관련 기술 수준으로 보아, 적외선 레이저의 파장 변환에 수반되는 레이저 빔의 움직임을 최적화하는 작업이나 분광기를 보정하는 작업을 컴퓨터를 사용하여 자동화하는 것은 그다지 어려워 보이지 않는다. 레이저의 편광, 세기 제어는 역시 쉽게 해결할 수 있는 문제이며, 적외선을 흡수하는 공기 중 수분과 이산화탄소를 제거하는 설비의 제작, 적외선 파장 조정에 따른 적절한 필터의 사용, 여러 가지 시

료에 대한 다양한 실험 구도의 *시료 고정기*(sample holder) 제작 등은 상업화를 통해 더 쉽게 처리될 수 있을 것으로 보인다. 표면에 존재하는 분자들에 대한 SFG 스펙트럼 *목록*(library)을 만드는 것은 쉽지 않은 작업이겠지만 불가능해보이지도 않는다.

SFG에 대한 이론적 접근

비선형 분광학의 출발점이 되는 일반식은 다음과 같다.[2]

$$\mu = \mu_o + \alpha E + \beta E^2 - \gamma E^3 - ...$$

$$P = P_o + \varepsilon_o(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 - \chi^{(3)}E^3 + ...) = P^{(0)} - P^{(1)} - P^{(2)} - P^{(3)} + ...$$

쌍극자 모멘트, μ는 분자 자체의 극성에 의한 *영구 쌍극자 모멘트*, μ_o와, 빛의 전기장, E가 분자의 전하들에 가한 힘에 의한 유도 쌍극자로 구성된다. 분자들이 응축 상을 이룰 때, 계의 단위 부피당 쌍극자 모멘트는 *용적 분극*(bulk polarization), *P*로 표시되며, 해당 용적 분극, $P^{(n)}$의 제곱에 비례하는 분광학적 신호가 만들어진다. 보통 빛의 전기장에 의한 쌍극자 모멘트는 빛의 전기장에 비례하는 항, αE 항만이 측정할만한 값을 갖는다. 레이저와 같이 매우 강한 빛에 의해 쌍극자 모멘트가 유도되는 경우, 전기장의 제곱, 세제곱에 비례하는 비선형 현상에 의한 항들도 측정할만한 값으로 나타난다. 선형 비례 상수 α가 *분극율*(polarizability)이며, 비선형 비례 상수 β, γ는 1차, 2차 *과도분극율*(hyperpolarizability)이다. 용적 분극, *P* 역시 빛의 전기장 세기의 함수로 주어지며, $\chi^{(1)}$는 1차 (선형) *감응율*(susceptibility)이며, $\chi^{(2)}$와 $\chi^{(3)}$는 각각 2차, 3차 비선형 감응율이다. ε_o는 *진공 유전율*(permittivity)이다.

위 식은 쌍극자 근사 내의 논의로, 빛의 자기장 효과와 *다극자*(multipole)들의 효과를 무시하고 있으며, 인접 분자들의 쌍극자 효과 - *부분 효과*(local effect) 역시 무시하고 있다. 일반적으로 SFG 에 관한 논의는 쌍극자 근사 내에서 이루어지고 있으며, 많은 경우 심각한 오차를 일으키지 않는다.

SFG 개관

SFG 는 앞의 식 중 β 또는 $\chi^{(2)}$에 의해서 일어나며, 이 두 양은 다음과 같은 관계가 있다.[30]

$$\chi^{(2)} = (N/\varepsilon_o) < \beta >$$

여기서 *N*은 분자의 밀도이며, β에 대한 괄호는 계의 평균을 의미한다. $\chi^{(2)}$는 두 개 빛의 전기장 벡터와 용적 분극 벡터 P를 연결하는 *3차 텐서*(third rank tensor)이다. SFG 스펙트럼은 $\chi^{(2)}$ 성분들을 측정한 결과이며, SFG의 선택 규칙은 $\chi^{(2)}$ 특성으로부터 나온다. 해당 용적 분극 *P*의 제곱에 비례하는 SFG 신호 세기, $I(\omega_{SFG})$는 다음과 같이 주어진다.

$$I(\omega_{SFG}) \propto |\chi^{(2)}_{eff}|^2 I(\omega_{vis}) I(\omega_{IR})$$

여기서 $I(\omega_{vis})$와 $I(\omega_{IR})$는 시료에 입사하는 레이저의 세기이며, 각 진동수들은 합의 관계 $\omega_{SFG}=\omega_{vis}+\omega_{IR}$를 만족한다. *유효 감응율* $\chi^{(2)}_{eff}$는 다음과 같이 두 성분의 합으로 주어진다.

$$\chi^{(2)}_{eff} = \chi^{(2)}_{NR} - \chi^{(2)}_{R} = \chi^{(2)}_{NR} e^{i\varphi} + \Sigma_q A_q$$

여기서 $X^{(2)}_{NR}$와 $\chi^{(2)}_{R}$는 각각 *비-공명(non-resonant) 감응율*, *공명(resonant) 감응율*이며, 두 항은 위상 차이 (φ)를 갖는다. 분자에는 여러 개의 진동 운동 방식이 가능하므로 공명 감응율은 진동 운동 방식 *q* 들의 합으로 주어진다. 진동 운동의 공명에 의한 *세기 요소* A_q에 관해서는 아래에 논의되어 있다.

$\chi^{(2)}_{NR}$는 분자의 에너지 구조에 의존하지 않으며, 금속과 같이 전도성이 큰 물질은 큰 값을 갖지만 비금속 물질의 $\chi^{(2)}_{NR}$는 거의 0이다. 일반적으로 분자의 에너지 구조 - 진동 스펙트럼과 관계하는 $\chi^{(2)}_{R}$가 SFG에서 주된 관심의 대상이다. *Fig.* 4는 광폭 레이저를 사용하여 측정한 금 (gold) 표면에 형성된 octadecanethiol (ODT) SAM의 SFG 스펙트럼이다. 금속인 금의 $\chi^{(2)}_{NR}$로 인해 넓은 선폭의 배경 스펙트럼이 만들어지고, (이는 광폭 레이저의 스펙트럼에 해당한다), SAM 시료의 $\chi^{(2)}_{R}$에 의한 신호는 파여진 흔적(dip)으로 나타나 있다. 이는 $\chi^{(2)}_{R}$ 성분과 $\chi^{(2)}_{NR}$ 성분의 위상 차이에 의한 것으로, 두 항이 합해진 형태(constructive interference)로 나타날 수도 있고, *Fig.* 4에 나타난 바와 같이 차이(destructive interference)로 나타날 수도 있다. 현재 금속과 그 표면 분자의 감응률 위상 차이를 예측하는 것은 어렵다.

3차 텐서인 $\chi^{(2)}_{R}$는 모두 27개의 성분을 가지고 있지만 [xyz 등과 같이 표시되는 성분으로 3^3=27개 성분

아 존재한다], 공간 대칭성으로 인하여 모든 성분이 독립적인 것은 아니다. *등방성 표면*(isotropic surface)에서는 $\chi^{(2)}_R$성분 중 7개의 성분만이 0이 아닌 값을 가지며, 이 중에서 4개 성분만이 독립적이다. 입사 레이저의 *편광*(polarization) 조합에 따라 0이 아닌 $\chi^{(2)}_R$성분들을 구별하여 측정할 수 있다.[31] [SFG의 편광 조합은 ppp, ssp 등으로 표현하는데, 앞에서부터 SFG 신호, 가시광선 레이저, 적외선 레이저의 편광 방향을 나타낸다. p는 전기장의 방향이 수평, s는 수직인 편광을 가리킨다.] *반전 중심을 갖는 매질* (centrosymmetric medium)에서는 모든 $\chi^{(2)}_R$성분이 0이 되어 SFG 신호가 발생하지 않는다. 일반적으로 응축 상 내부는 거시적 반전 중심 대칭성을 갖기 때문에 SFG 신호를 만들지 않으며, 이로 인해 표면에 대한 SFG의 선택성이 나타난다.

SFG 스펙트럼 계산

SFG 스펙트럼을 이론적으로 계산하는 일은 일반 진동 스펙트럼과 같이 보편화되어 있지 않다. 우선 대상 분자의 과도분극을 β를 계산하고, 계에 대한 과도분극율의 합, 즉 계의 감응율을 계산한다. 결정(crystal)과 같이 분자의 위치를 정확히 알고 있는 경우에는 과도분극율의 합을 계산하는데 큰 어려움이 없지만, 액체와 같이 분자의 위치가 고정되어 있지 않은 경우에는 그 합을 구하기가 쉽지 않다. 액체의 경우 MD (molecular dynamics) 시뮬레이션을 통해 감응율을 계산하기도 하는데, 비교적 크기가 큰 분자의 경우 과도분극율 자체를 계산하는 것도 쉽지 않다.

과도분극율로부터 분자계의 감응율을 계산하기 위해서는 몇 가지 좌표 변환이 필요하다. 앞에 언급한 진동 운동에 의한 세기 요소 A_q는 다음 식으로 주어진다.

$$A_q = N \Sigma B_{q,lmn} < (i\ l)(j\ m)(k\ n) >$$

$$\beta_{q,ijmc} = -(1/2\varepsilon_o\omega_o)\ (\partial\alpha_{lm}/\partial Q)\ (\partial\mu_n/\partial Q)/(\omega_{IR}-\omega_{vis}-i\Gamma)$$

먼저 진동 운동 방식 q에 대한 과도분극율 $\beta_{q,ijmc}$를 분자내 고정 좌표계 lmn에 대하여 계산한 후, 실험실 좌표계 ijk로 변환하여 그 합을 구하여야 한다. 실제로는 분자내 좌표계를 표면 기준 좌표계로 변환하고, 이를 다시 레이저 빛의 좌표를 결정하는 실험실 좌표계로 변환하여야 한다. 이러한 좌표계 변환에 관련된 수학적 변환 관계에 대하여 보고되어 있다.[32] 위 식은 과도분극율 $\beta_{q,ijmc}$ 이 진동 운동의 라만 특성 및 적외선 흡광 특성과 관계있음을 보여준다. ω_{IR}과 ω_{vis}는 각각 빛의 진동수와 진동 운동의 진동수이다. Γ는 스펙트럼의 선폭과 관계하는, 들뜬 상태의 *이완*(relaxation) 속도인 *제동 요소*(damping factor)이다.

진동 운동에 의한 세기 요소 - 과도분극율을 계산하는데 다음 몇 가지 방법들이 사용되고 있다. 분자를 구성하는 결합들의 쌍극자 모멘트와 분극율의 값들을 선형 결합하여 진동 운동 방식을 구성하는 것이 비교적 간단한 방법이다. 하지만 이 방법을 사용하기 위해서는 각 결합이 진동 운동 방식에 기여하는 형식을 알아야 하는데, 분자의 대칭성이 비교적 높은 경우에만 그 기여 형식을 알 수 있다. 또한 분극율에 대한 선형 결합 방법은 C-H 과 같이 높은 진동수의 진동 운동 방식에만 비교적 정확하게 적용될 수 있다.[33] 또 다른 분극율 계산 방법으로는, 분자 전체에 대한 ab initio 계산을 통하여 진동 운동 방식들을 분석하고, 진동 운동에 따른 쌍극자 모멘트와 분극율 변화를 계산하여 과도분극율을 결정하는 방법이 있다. 이 경우 분자의 대칭성에 대한 고려가 필요하지 않지만 계산양이 많아진다.[30]

위 두 가지 방법은 과도분극율 표현식의 분모 부분에 포함된 진동수 이동, 제동과 분자내 분자간 진동 운동들의 연결, *부분 장*(local field) 효과 보정 등을 포함하고 있지 않다는 결점이 있다. 이에 대한 보정을 위해, 과도분극율에 대한 식을 Hamiltonian 을 포함하는 *시간 의존 형식*(time-dependent formalism) - *시간 상관 함수*(time-correlation function) 표현식을 사용한다. 이러한 접근 방식을 취하기 위해서는 계의 시간 의존도에 관한 데이터가 필요하며, 이를 위해 MD 시뮬레이션 결과를 이용한다.[34]

SFG 스펙트럼을 얻을 수 있는 또다른 방법은 SFG 과정의 시간 의존도를 계산하고, 그 결과를 푸리에 변환(Fourier transform)하여 진동수 영역 스펙트럼을 얻는 방법이다. 분광법과 관련된 시간 의존도는 시간 의존 Schrodinger 방정식을 풀어야 하며, 일반적으로 *밀도 행렬*(density matrix)을 이용하여 풀이한다.[35] 이 방법은 원칙적으로 옳지만 실제 분자계에 적용하기는 쉽지 않다.

결 어

SFG는 다른 비선형 분광법에 비해 늦게 본격적인 연구가 되었지만 비약적으로 발전하고 있다. SFG는

실용성이나 학문적 측면에서 지대한 관심 분야인 표면 연구에 탁월한 선택성과 감도를 보여주고 있으며, 실제로 매우 다양한 표면에 대한 연구에 이용되고 있다. 현재 SFG 감도는 단분자 감지 수준은 아니지만 표면에 존재하는 분자들에 대한 선택성 면에서 단분자 분광법들보다 떨어지는 감지 능력을 보완하고 있다. SFG는 실험 기기 면에서 지속적인 발전을 하고 있으며, 최초의 상업적 비선형 분광기기로 만들어질 수 있는 가능성을 가지고 있다. SFG에 관한 이론적 연구는 상대적으로 미흡한 편이지만 실험 연구가 활발해짐에 따라 많은 연구자들이 참여할 것으로 전망된다.

본 논문은 충남대학교 자체 학술연구비의 지원으로 작성되었다.

인 용 문 헌

1. 일반적으로 표면은 기체나 진공에 노출된 물질의 면을, 계면(interface)은 서로 다른 응축 상 사이의 면을 가리키지만, 둘을 구별하지 않고 표면으로 부르기도 한다.
2. Shen, Y. R. *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York, 1984.
3. Kim, H.; Lagutchev, A.; Dlott, D. D. unpublished results.
4. Bass, M.; Franken, P. A.; Hill, A. E.; C. W. Peters, C. W.; and G. Weinreich, G. *Phys. Rev. Lett.* **1962**, *8*, 18.
5. Shen, Y. R. *Nature*, **1989**, *337*, 519.
6. Sung, J.; Park K.; Kim, D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18507.
7. (a) Yeh, Y. L.; Zhang, C.; Held, H.; Mebel, A. M.; Wei, Z.; Lin, S. H.; Shen, Y. R. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 1837.
8. (a) Shultz, M. J.; Baldelli, S.; Schnitzer, C.; Simonelli, D. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 5313. (b) Richmond, G. L. *Chem. Rev.* **2002**, *202*, 2693. (c) Shen, Y. R.; Ostroverkhov, V. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1140.
9. Chen, Z.; Shen, Y. R.; Somorjai, G. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2002**, *53*, 437.
10. (a) Kim, D.; Oh-e, M.; Shen, Y. R. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 9125. (b) Ge, J. J.; Li, C. Y.; Xue, G.; Mann, I. K.; Zhang, D.; Wang, S. Y.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D.; Hong, S. C.; Zhuang, X. W.; Shen, Y. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5768. (c) Hong, S. C.; Zhang, C.; Shen, Y. R. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3068.
11. (a) Koffas, T. S.; Amitay-Sadovsky, E.; Kim, J.; Somorjai, G. A. *J. Biomater. Sci. Polymer. Edn.* **2004**, *15*, 475. (b) Wei, X.; Miranda P. B.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1554. (c) Chin, R. P.; Huang, J. Y.; Shen, Y. R.; Chuang T. J.; Seki, H. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 8243.
12. Kim, H.; Lagutchev, A.; Dlott, D. D. *Propel. Explos. Pyrotech.* **2006**, *31*, 116.
13. Williams, C. T.; Beattie, D. A. *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 545.
14. Watry, M. R.; Brown M. G.; Richmond, G. L. *Appl. Spect.* **2001**, *55*, 321A.
15. Conboy, J. C.; Messmer, M. C.; Richmond, G. L. *J. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 7617.
16. Chou, K. C.; Kim, J.; Baldelli, S.; Somorjai, G. A. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554-555*, 253.
17. Vidal F.; Tadjeddine, A. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 1095.
18. Loch, C. L.; Ahn, D.; Chen, Z. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 914.
19. (a) Rupprechter, G. *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C.* **2004**, *100*, 237. (b) Marsh A. L.; Somorjai, G. A. *Topics Catal.* **2005**, *34*, 121.
20. Dellwig, T.; Hartmann, J.; Libuda, J.; Meusel, I.; Rupprechter, G.; Unterhalt, H.; Freund, H.-J. *J. Mol. Catal. A*, **2000**, *162*, 51.
21. Bonn, M.; Hess, C.; Funk, S.; Miners, J. H.; Perssen, B. N. J.; Wolf, M.; Ertl, G. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 4653.
22. Wang, C.-Y.; Groenzin, H.; Shultz, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9736.
23. (a) Chen, X.; Wang, J.; Sniadecki, J. J.; Even, M. A.; Chen, Z. *Langmuir*, **2005**, *21*, 2662. (b) Wang, J.; Clarke, M. L.; Chen, X.; Even, M. A.; Johnson, W. C.; Chen, Z. *Surf. Sci.* **2005**, *587*, 1. (c) Cheng, X.; Canavan, H. E.; Stein, M. J.; Hull, J. R.; Kweskin, S. J.; Wagner, M. W.; Somorjai, G. A.; Castner, D. G.; Ratner, B. D. *Langmuir*, **2005**, *21*, 7833.
24. (a) Humbert, C.; Busson, B.; Abid, J.-P.; Six, C.; Girault, H. H.; A. Tadjeddine, A. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3101. (b) Kudelski, A. *Vib. Spect.* **2005**, *39*, 200. (c) Zhang, H.; Romero, C.; Baldelli, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15520.
25. (a) Bordenyuk, A. N.; Jayathilake, H.; Benderskii, A. V. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15941. (b) Holman, J.; Davies, P. B.; Nishida, T.; Ye, S.; Neivandt, D. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18723.
26. (a) McCall, S. J.; Davies, P. B.; Neivandt, D. J. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8745. (b) Yeganeh, M. S.; Dougal, S. M.; Silbernagel, B. G. *Langmuir*, **2006**, *22*, 637.
27. Schaller, R. D.; Johnson, J. C.; Wilson, K. S.; Lee, L. F.; Haber, L. H.; Saykally, R. J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5143.
28. (a) Mani, A. A.; Dressen, L.; Humbert, C.; Hollander, P.; Caudano, Y.; Thiry, P. A.; Peremans, A. *Surf. Sci.* **2002**, *502-503*, 261. (b) Raschke, M. B.; Hayashi, M.; Lin, S. H.; Shen, Y. R. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *359*,

367. (c) Ishibashi T.-A.; Onishi, H. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1404.
29. (a) Simpson, G. J. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1301. (b) Fischer P.; Hache, F. *Chirality*, **2005**, *17*, 421. (c) Belkin M. A.; Shen, Y. R. *Internat. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *24*, 257. (d) Ji, N.; Zhang, K.; Yang, H.; Shen, Y. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3482.
30. Hore, D. K.; Beaman, D. K.; Parks, D. H.; Richmond, G. L. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16846.
31. Lambert, A. G.; Davies, P. B.; Neivandt, D. J. *Appl. Spect. Rev.* **2005**, *40*, 103.
32. Hirose, C.; Akamatsu, N.; Domen, K. *Appl. Spect.* **1992**, *46*, 1051.
33. Morita, A.; Hynes, J. T. *Chem. Phys.* **2000**, *258*, 371.
34. (a) Pouthier, V.; Hoang, P. N. M.; Girardet, C. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6963. (b) Morita, A.; Hynes, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 673. (c) Morita, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3158.
35. Cho, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1562.