

Nemlineáris optikai módszer határfelületi jelenségek in-situ vizsgálatára: az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia és néhány alkalmazása

KESZTHELYI Tamás,^{a,*} PÁSZTI Zoltán,^{a,*} RIGÓ Tímea,^a HAKKEL Orsolya,^a TELEGDI Judit^a és GUCZI László^{a,b}

^a MTA Kémiai Kutatóközpont, Felületkémiai és Katalízis Intézet; Pf. 17. 1525 Budapest

^b MTA Kémiai Kutatóközpont Izotópkutató Intézet; Pf. 77. 1525 Budapest

1. Bevezetés

Napjaink egyik társadalmi és gazdasági szempontból kulcsfontosságú kutatási területe a határfelületek és határfelületi jelenségek vizsgálatára irányul. E multidiszciplináris kutatási terület kialakulásának és folyamatos fejlődésének alapja az, hogy bármely anyag a környezetével határfelületein keresztül érintkezik, és e határfelületek biztosítják az anyag adott funkcióra való alkalmasságát. Határfelületek és határfelületi jelenségek a felületkémiától kezdve a polimereken, nagy biomolekulákon (pl. peptidok) keresztül a legújabb fizikai problémákig (pl. optoelektronika) bezárólag az érdeklődés középpontjában állnak. Határfelületi jelenségek lejátszódhatnak például egy katalizátorszemcse és a szubsztrátum közötti határretegben, vagy egy bioimplantátum és a biológiai szövetek közötti határfelületen, és ezek számos olyan közös sajátással rendelkeznek, amelyek megkülönböztetik ezeket a tömbi fázisban jelentkező tulajdonságoktól és az ott zajló folyamatoktól. A határfelületek ezen közös vonásai illetve az ezek célirányos vizsgálatára szolgáló különleges módszerek eszköztára indokolttá teszik a határfelületi jelenségek kutatásának külön tudományágként történő kezelését. Ezen belül is kiemelt jelentőségük van az olyan kutatásoknak, melyek határfelületek módosításával és funkcionálásával foglalkoznak és az egymással érintkező felületeket azok kölcsönös befogadására teszik lehetővé a megfelelő határfelületek funkcionálizálása, a határfelületi struktúrák célirányos kialakítása révén. Elég ha itt a biokompatibilitás problémáira, bioszenzorokra, polimer bevontokra, vagy nagy szelektivitású katalizátor rendszerek fejlesztésére utalunk.

A határfelületi jelenségek vizsgálatának hagyományos, ultranagyvákuumot igénylő módszerei mellett az utóbbi évtizedben előtérbe kerültek az olyan optikai módszerek, melyekkel a határfelületi jelenségek működési körülmények között tanulmányozhatók.^{1,2} Az egyik ilyen technika az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia, egy másodrendű, nemlineáris optikai módszer, mely lehetőséget nyújt folyadék/gáz, szilárd/gáz, folyadék/szilárd, valamint folyadék/folyadék határfelületek és az ezeken végbemenő jelenségek felületspecifikus, roncsolásmentes, nagy érzékenységgel történő *in situ* vizsgálatára.^{1,3,4} Az összegfrekvenciás méréshez szükséges egy infravörös tartományba eső hangolható és egy látható tartományba eső rögzített hullámhosszú lézersugár. A két nyalábot azonos

helyre fókuszálva a vizsgált felületi rétegből a gerjesztő frekvenciák összegével megegyező frekvenciájú sugárnyaláb lép ki. Az összegfrekvenciás intenzitás rezonanciaszerűen felerősödik, ha a gerjesztő infravörös sugár frekvenciája megegyezik egy, a felületi fázisra jellemző rezgési átmenet frekvenciájával. A gerjesztő IR sugárzás frekvenciájának változtatásával megmérhető a felületi határretegben jelenlévő molekulák rezgési spektruma.

A Kémiai Kutatóközpontban 2002 januárjában került felállításra egy összegfrekvencia-keltési spektrométer. Jelen dolgozatunk elsődleges célja, hogy válogatást adjunk a készülékkel végzett fontosabb kísérleteink eredményeiből. Emellett bemutatjuk az elvét és néhány lehetséges alkalmazási területét is.

2. Nemlineáris optikai jelenségek⁵

Elektromágneses térbe helyezett anyagban az elektromos térerősséggel arányos polarizáció keletkezik, az arányossági tényező a szuszceptibilitás:

$$P(E) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (1)$$

Amennyiben az elektromos tér időben változik, az általa keltett időben változó polarizáció elektromágneses sugárzás forrásaként szolgál. Nagyobb elektromos térerősség esetén, pl. egy nagy intenzitású lézersugár elektromágneses terében, a polarizáció kifejezésében a térerősségre nézve magasabbrendű tagokat is figyelembe kell venni:

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

$$= \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} : EE + \chi^{(3)} : EEE + \dots)$$

$\chi^{(2)}$ és $\chi^{(3)}$ a másod- ill. harmadrendű nemlineáris szuszceptibilitási tenzorok. Az ezekből származó folyamatokat nevezzük másod-ill. harmadrendű nemlineáris effektusoknak. Az E -ben magasabbrendű tagok megjelenésének egyik következménye az, hogy a közeg által kibocsátott elektromágneses sugárzás tartalmaz a gerjesztő sugárzás frekvenciájától különböző frekvenciájú komponenseket. Ennek egy példaként tekintsünk egy anyagi rendszert melyet két eltérő, ω_1 és ω_2 frekvenciájú intenzív lézernyaláb

* Tel.: 438-4141/251 ; fax: 325-7554 ; e-mail: ktamas@chemres.hu (K.T.), pasztiz@chemres.hu (P.Z.)

világít meg. A lézersugarak $\mathbf{E}_1(\omega_1) = \mathbf{E}_1^0(e^{-i\omega_1 t} + e^{i\omega_1 t})$ és $\mathbf{E}_2(\omega_2) = \mathbf{E}_2^0(e^{-i\omega_2 t} + e^{i\omega_2 t})$ elektromos térerősségei által keltett másodrendű polarizációt a

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)}(\omega) &= \varepsilon_0 \div^{(2)}(\omega) : \mathbf{E}_1(\omega_1) \mathbf{E}_2(\omega_2) \\ &= \varepsilon_0 \div^{(2)}(\omega) : \mathbf{E}_1^0 \mathbf{E}_2^0 (e^{-i(\omega_1+\omega_2)t} + e^{-i(\omega_1-\omega_2)t} + e^{i(\omega_1+\omega_2)t} + e^{i(\omega_1-\omega_2)t}) \end{aligned} \quad (3)$$

kifejezés adja meg. Látható tehát, hogy az ω_1 és ω_2 frekvenciájú lézersugárral történt megvilágítás hatására a kibocsátott sugárzás $\omega_1 + \omega_2$ valamint $\omega_1 - \omega_2$ frekvenciájú komponenseket is tartalmaz, amit összeg- illetve különbségi frekvencia-keltésnek (Sum Frequency Generation, SFG ill. Difference Frequency Generation, DFG) nevezünk.

Az $\omega_1 + \omega_2$ frekvenciájú összefrekvenciás sugárzás intenzitása a másodrendű polarizáció abszolútértékének négyzetével arányos, azaz

$$I(\omega_1 + \omega_2) \propto |\mathbf{P}^{(2)}|^2 \propto |\chi^{(2)}|^2 I(\omega_1) I(\omega_2). \quad (4)$$

Inverziós szimmetriával rendelkező (centroszimmetrikus) közegben – ilyen a vákuum, a gázok, folyadékok és amorf szilárd anyagok, valamint a kristályos szilárd anyagok nagy része – a másodrendű szuszceptibilitás nulla. Az inverziós operátor hatása alatt ugyanis mind \mathbf{E} , mind pedig $\mathbf{P}^{(2)}$ előjelet vált ($i\hat{\mathbf{E}} = -\mathbf{E}$, $i\hat{\mathbf{P}}^{(2)} = -\mathbf{P}^{(2)}$), amiből az következik, hogy $\chi^{(2)}$ -nek is előjelet kell váltania. A közeg inverziós szimmetriája azonban megköveteli, hogy $i\chi^{(2)} = \chi^{(2)}$ legyen, ami csak $\chi^{(2)} = 0$ esetén teljesülhet. Ennek nagyon nagy gyakorlati jelentősége van, mivel a másodharmonikus-keltés, összeg- és különbségi frekvencia-keltés folyamatai centroszimmetrikus közegben tiltottak, azonban megengedetté válnak e közegek határára ahol a szimmetria szükségszerűen megszűnik. A másodrendű nemlineáris optikai jelenségeken alapuló módszerek tehát felületspecifikusak.

3. Összefrekvencia-keltési spektroszkópia^{3,6}

Az általunk alkalmazott infravörös-látható összefrekvencia-keltési rezgési spektroszkópia (IR–Visible Sum Frequency Vibrational Spectroscopy, SFS) esetén egy ω_1 frekvenciájú, \mathbf{k}_1 hullámvektorú látható és egy ω_2 frekvenciájú, \mathbf{k}_2 hullámvektorú infravörös nyalábot térben és időben átfedve fókuszálunk a vizsgálandó határfelületre. A gerjesztő fénnyalábok elektromos térerősségei a határfelületi rétegben $\omega = \omega_1 + \omega_2$ frekvenciájú dipólusmomentumot indukálnak, és az indukált dipólusmomentum által koherensen kisugárzott ω frekvenciájú fényt detektáljuk. A mérendő összefrekvenciás nyaláb frekvenciája tehát a gerjesztő nyalábok frekvenciájának összege, irányát pedig a hullámvektor felülettel párhuzamos komponensének megmaradása szabja meg, $\mathbf{k}_\parallel = \mathbf{k}_{1\parallel} + \mathbf{k}_{2\parallel}$. Az összefrekvenciás intenzitást a reflektált irányban az alábbi képlet írja le:

$$I(\omega) = \frac{8\pi^3 \omega^2 \sec^2 \beta_s}{c^3 n_1(\omega) n_1(\omega_1) n_1(\omega_2)} |\chi_{eff}^{(2)}|^2 I_1(\omega_1) I_2(\omega_2) \quad (5)$$

ahol $n_1(\Omega)$ az i közeg Ω frekvencián mért törésmutatója, β_s az összefrekvenciás sugár visszaverődési iránya, $I_1(\omega_1)$ és $I_2(\omega_2)$ pedig a két gerjesztő nyaláb intenzitása. Az effektív másodrendű szuszceptibilitási tenzor $\chi_{eff}^{(2)}$, az alábbi formát ölti:

$$\chi_{eff}^{(2)} = [\hat{\mathbf{e}}(\omega) \cdot \mathbf{L}(\omega)] \cdot \chi^{(2)} : [\mathbf{L}(\omega_1) \cdot \hat{\mathbf{e}}(\omega_1)] [\mathbf{L}(\omega_2) \cdot \hat{\mathbf{e}}(\omega_2)] \quad (6)$$

$\hat{\mathbf{e}}(\Omega)$ a polarizációs egységvektor, $\mathbf{L}(\Omega)$ pedig a Fresnel koefficiens.

Azimutálisan (vagyis a felület normálisa körüli forgatásra nézve) izotróp esetben a harmadrendű tenzor 27 lehetséges eleméből csak 4 független és nullától különböző: $\chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)}$, $\chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}$, $\chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}$, $\chi_{zzz}^{(2)}$. A négy komponens a gerjesztő és detektált sugarak polarizációjának különböző kombinációjával felvett összefrekvenciás spektrumokból határozható meg, névszerint *ssp* (s polarizált összefrekvenciás nyaláb, p polarizált látható (ω_1) és p polarizált infravörös (ω_2) nyaláb), *sps*, *pss* és *ppp* kombinációkkal. Ez esetekben az effektív másodrendű szuszceptibilitás az alábbiak szerint fejezhető ki:

$$\begin{aligned} \chi_{eff,ssp}^{(2)} &= L_{yy}(\omega) L_{yy}(\omega_1) L_{zz}(\omega_2) \sin \beta_2 \chi_{yyz}^{(2)} \\ \chi_{eff,sps}^{(2)} &= L_{yy}(\omega) L_{zz}(\omega_1) L_{yy}(\omega_2) \sin \beta_1 \chi_{zyy}^{(2)} \\ \chi_{eff,pss}^{(2)} &= L_{zz}(\omega) L_{yy}(\omega_1) L_{yy}(\omega_2) \sin \beta \chi_{zyy}^{(2)} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \chi_{eff,ppp}^{(2)} &= -L_{xx}(\omega) L_{xx}(\omega_1) L_{zz}(\omega_2) \cos \beta \cos \beta_1 \sin \beta_2 \chi_{xzx}^{(2)} \\ &\quad - L_{xx}(\omega) L_{zz}(\omega_1) L_{xx}(\omega_2) \cos \beta \sin \beta_1 \cos \beta_2 \chi_{xzx}^{(2)} \\ &\quad + L_{zz}(\omega) L_{xx}(\omega_1) L_{xx}(\omega_2) \sin \beta \cos \beta_1 \cos \beta_2 \chi_{xzx}^{(2)} \\ &\quad + L_{zz}(\omega) L_{zz}(\omega_1) L_{zz}(\omega_2) \sin \beta \sin \beta_1 \sin \beta_2 \chi_{zzz}^{(2)} \end{aligned}$$

A szuszceptibilitás szétbontható rezonáns és nemrezonáns járulékra:

$$\chi^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \sum_m \frac{\chi_m^{(2)}}{\omega_2 - \omega_m + i\Gamma_m} \quad (8)$$

ahol $\chi_m^{(2)}$ a rezonáns amplitúdó, ω_2 az infravörös lézer frekvenciája, ω_m pedig egy, a határrétegre jellemző molekularezgés frekvenciája. Látható, hogy amikor az infravörös frekvencia megegyezik egy molekularezgés frekvenciájával, az összefrekvenciás jel rezonanciaszerű felerősödését tapasztalhatjuk. Az infravörös nyaláb frekvenciájának változtatásával tehát felvehetjük a határréteg molekuláinak rezgési spektrumát. Ennek megfelelően a spektrumokat az

$$\begin{aligned} S^{(2)} &= |A_{NR}^{(2)} + A_R^{(2)}|^2 \\ &= \left| A_{NR}^{(2)} e^{i\phi_{NR}} + \sum_m \frac{A_m^{(2)} e^{i\phi_m}}{\omega_2 - \omega_m + i\Gamma_m} \right|^2 \end{aligned} \quad (9)$$

általános egyenlettel illeszthetjük. A spektrumok intenzitása *ssp*, *sps* és *pss* polarizáció-kombináció esetén csak egy szuszceptibilitási tenzorelemtől függ, így kimutatható,⁷ hogy ezekben az esetekben az egyes molekularezgésekhez tartozó Φ_m fázisok megegyeznek. A *ppp* polarizáció-kombináció esetén négy tenzorelem hozzájárulása alakítja ki a mért spektrumokat, ebben az esetben az egyes molekularezgések Φ_m fázisai egymástól különbözőek lehetnek.⁷

A másodrendű szuszceptibilitás molekuláris szintű megfelelője a hiperpolarizálhatóság, $\alpha^{(2)}$. Amennyiben a határfelület molekulákból épül fel a két mennyiség között a

$$\chi_{ijk,m}^{(2)} = N_s \sum_{a,b,c} \langle (\hat{i} \cdot \hat{a})(\hat{j} \cdot \hat{b})(\hat{k} \cdot \hat{c}) \rangle \alpha_{abc,m}^{(2)} \quad (10)$$

összefüggés áll fenn. N_s a felületi molekulásűrűség, (i,j,k) a laboratóriumi, (a,b,c) a molekuláris koordináta-rendszer egységvektorai, $\langle \rangle$ pedig a molekulák orientációeloszlása szerint vett átlagolást jelenti. A fenti képlet szerint a hiperpolarizálhatósági tenzort és a felületi molekulásűrűséget ismerve, továbbá a szuszceptibilitási tenzor elemeit a megfelelő polarizáció-kombinációkkal felvett összegfrekvencia keltési spektrumokból számolva, elviekben meghatározható a határréteg molekuláinak orientáció eloszlása.⁸

A hiperpolarizálhatósági tenzor elemei az alábbi összefüggés szerint számíthatók az m molekularezgéshez tartozó dipólusmomentum derivált $(\partial\mu/\partial Q_m)$ és a Raman polarizálhatósági derivált $(\partial\alpha/\partial Q_m)$ megfelelő komponenseinek ismeretében:

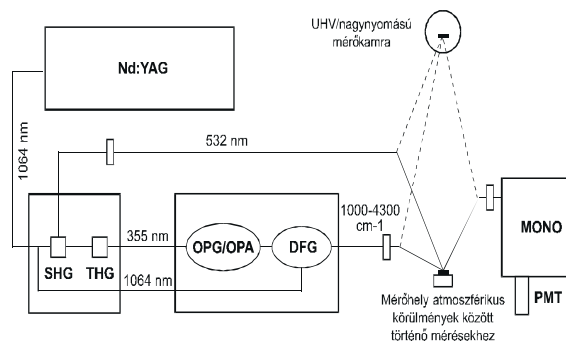
$$\alpha_{abc,m}^{(2)} = -\frac{1}{2\omega_m} \left(\frac{\partial\alpha_{ab}}{\partial Q_m} \right) \left(\frac{\partial\mu_c}{\partial Q_m} \right) \quad (11)$$

A fenti összefüggés egyben megadja az összegfrekvencia-keltési rezgési spektroszkópiára vonatkozó kiválasztási szabályt is: egy adott molekularezgés akkor lesz aktív az összegfrekvenciás spektrumban, ha az mind infravörös, mind pedig Raman aktív.

4. Kísérleti elrendezés

Az összegfrekvencia-keltési spektrométer felépítésének vázlatát az 1. ábrán mutatjuk be. A Kémiai Kutatóközpontban működő, a litván EKSPLA cég által gyártott készülékben⁹ az 532 nm rögzített hullámhosszú látható lézersugarat egy Nd:YAG lézer 1064 nm-es sugárzásának egy nemlineáris KD*P (KD_2PO_4) kristályban történő frekvencia-kétszerezése révén állítjuk elő. A hangolható infravörös lézersugár előállításához ugyanezen Nd:YAG lézer kilépő sugárzásának harmadik felharmonikusát (355 nm) állítjuk elő egy második KD*P kristályban, és ezt használjuk egy nemlineáris LBO (LiB_3O_5) kristályon alapuló optikai parametrikus oszcillátor (OPO) pumpálására. Ezt követően az OPO-ból kilépő, közeli infravörös tartományba eső hullámhosszú sugárzást a Nd:YAG lézer fundamentális sugárzásával egy nemlineáris AgGaS_2 kristályban keverve, különbségi frekvencia-keltési folyamat eredményeképpen nyerjük a hangolható infravörös lézersugarat, melynek hangolási tartománya 1000-4300 cm^{-1}

A Nd:YAG lézer kb. 50 mJ impulzusenergiával rendelkezik, az OPG és DFG egységek pumpálásához 5-10 mJ nyalábenergia szükséges, az SFG méréseknél pedig a látható és infravörös nyalábok energiája 20-200 μJ között van. A spektrométer optikai asztalra épített, kétutas, kétszernyős elrendezésű. A kétutas elrendezés lehetővé teszi, hogy az optikai rendszeren végzett minimális változtatással két egymástól eltérő mérőhelyen végezhessünk kísérleteket. Az első mérőhely atmoszferikus körülmények között történő méréseket tesz lehetővé, illetve kisméretű folyadék- vagy gázcella befogadására alkalmas. A második mérőhely

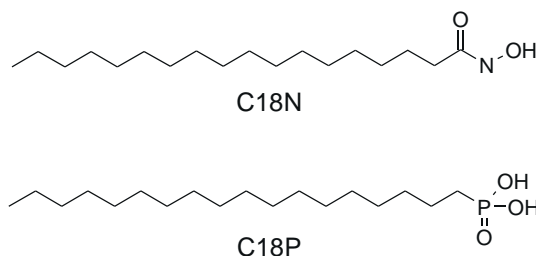


1. Ábra Az összegfrekvencia-keltési spektrométer felépítésének vázlat

gyanánt egy moduláris felületanalitikai mérőrendszer UHV/nagynyomású mérőkamrája szolgál. Mindkét mérőhely használata esetén két jelcsatorna működik. Az egyik csatorna a minta SFG jelének mérésére, a másik pedig referencia csatorna céljára szolgál. Referencia jelnek egy centroszimmetrikus ZnSe kristály tömbfázisbeli összegfrekvenciás jelét használjuk.

5. Az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia alkalmazása Langmuir-Blodgett rétegek vizsgálatára

Felületek célorientált módosítását mono- és multimolekuláris rétegek alkalmazásával érhetjük el. Nanorétegek létrehozására gyakorta alkalmazott módszer a molekulák önszerveződése,¹⁰ valamint a Langmuir-Blodgett (LB) technika.^{11,12} Molekulák önszerveződése spontán végbemenő folyamat, míg az LB filmfelviteli technika egy nagyon pontosan irányítható és ellenőrizhető eljárás, amely amfilif anyagok rendezett monorétegeinek átvitele folyadék-levegő határfelületről szilárd hordozóra. Vizsgálataink hosszú szénláncú hidroxámsavak és foszfonovegyületek üveg és fém (armcovas és réz) felületeken való viselkedésének jellemzésére irányulnak. A jelen munkában vizsgált sztearoil-hidroxámsav (C18N) és 1-foszfono-oktadekán (C18P) szerkezetét a 2. ábrán mutatjuk be. Ezen vegyületekből LB és önszerveződő technikával kialakított felületi mono- és multimolekuláris rétegekkel módosított szilárd hordozókról korábbi elektrokémiai és mikrobiológiai vizsgálatokkal kiderítettük, hogy ezek a nanorétegek mind a fémek korrózióját, mind mikroorganizmusok megtapadását nagymértékben gátolják.^{13,14}



2. Ábra Sztearoil-hidroxámsav (C18N) és 1-foszfono-oktadekán (C18P) szerkezet

A kísérleteink során használt sztearoil-hidroxámsavat ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CONHOH}$) a megfelelő acil-kloridból, az 1-foszfono-oktadekánt ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$) Michaelis-Arbusov reakcióval oktadecil bromidból és trietil

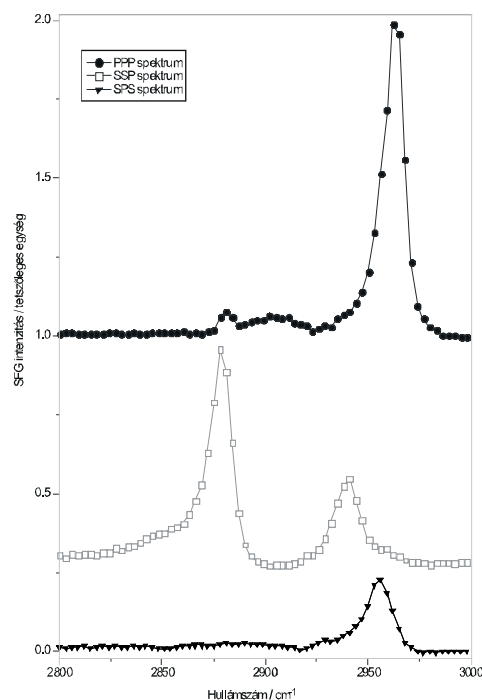
foszfidból laboratóriumunkban állítottuk elő. Az LB technika szubfázisaként használt ultratisztaságú vizet (18,2 M Ω .cm) ioncserélt víz és Millipore tisztító rendszer összekapcsolásával készítettük. Oldószerként analitikai tisztaságú kloroformot használtunk.

A vizsgálatokra az LB-rétegeket 10x14mm üveg, armcovas (99,8 % Fe) és nagy tisztaságú (99,99%) polikristályos réz hordozókra készítettük el. Az üveglapok tisztítására és előkezelésére krómkénsavat használtunk, majd a megtisztított üveglapokat H₂O₂:cc.H₂SO₄=1:2 arányú elegyében áztattuk. A fémhordozók felületének előkészítése csiszolással ill. gyémántpasztás polírozással történt.

A Langmuir filmeket LB készülék (NIMA Technology Ltd., 611D típusú) segítségével készítettük. A vizsgált anyagok kloroformos oldatából készített monomolekulás filmek izotermái alapján kiválasztottuk az LB-réteg készítéséhez az optimális körülményeket (pH=5,6; T=23°C). A különböző hordozókra 25mN/m felületi nyomásnál, 10mm/min sebességgel vittük át a rétegeket.

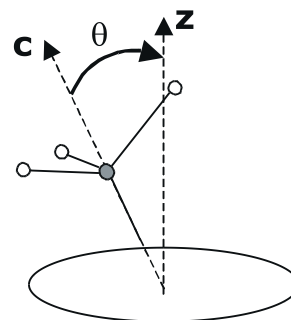
A Langmuir-Blodgett technikával készült mintákról a szokásos légköri szénhidrogén szennyezéstől származónál sokszorososan intenzívebb összegfrekvenciás jel mérhető, amely arra utal, hogy mindegyik minta esetében sikeres volt egy poláris rendezettséget mutató réteg kialakítása. A korróziógátlás szempontjából fontosabb vas és rézfelületeken az összegfrekvencia-keltési spektrumokat a hordozóról származó nemrezonáns jel bonyolítja. Az üveghordozóra felvitt rétegek spektrumai ezen interferenciától mentesek, így hasznos kiindulópontul szolgálnak az anyagrendszer vizsgálatában. A C18P és C18N LB monorétegek üveghordozón mért spektrumai egymáshoz nagyon hasonlóak, amiből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a terminális metilcsoportok elhelyezkedését, illetve az alkilláncok konformációját a fejcsoport milyensége nem befolyásolja jelentősen. A 3. ábrán mutatjuk be az üveghordozós C18N monoréteg *ppp*, *ssp*, és *sps* polarizáció-kombinációval felvett összegfrekvencia-keltési spektrumait.

A 2800-3000 cm⁻¹ tartományban felvett spektrumokban az alkilláncok metil- és metilén-csoportjaitól eredő rezgési sávokat találjuk meg, melyeknek asszignációja az irodalomból jól ismert.¹⁵ Az *ssp* polarizáció-kombinációval felvett spektrumokban két intenzív sáv jelenik meg ~2880 cm⁻¹ és ~2940 cm⁻¹ hullámszámmal, melyeket a metilcsoport szimmetrikus vegyértéknyújtási rezgéséhez (r^+), illetve ennek egy hajlítási rezgéssel alkotott Fermi rezonanciájához (r^+_{FR}) rendelhetünk. Kisebbs intenzitással jelentkezik ~2960 cm⁻¹ hullámszámmal a metil csoport antiszimmetrikus vegyértékrezgése, és egészen kis intenzitással megjelennek CH₂ csoportokra jellemző sávok is (szimmetrikus vegyértékrezgés (d^+) ~2850 cm⁻¹, antiszimmetrikus vegyértékrezgés (d^-) ~2900 cm⁻¹). A *ppp* spektrumokat a metil csoport antiszimmetrikus vegyértékrezgésének nagyobb energiájú komponense (r_a^-) dominálja ~2965 cm⁻¹ hullámszámmal, míg az *sps* spektrumokban egyetlen sáv észlelhető ~2955 cm⁻¹ hullámszámmal, melyet ugyanezen típusú rezgés kisebb energiájú komponenséhez (r_b^-) rendelhetünk.



3. Ábra Üveghordozós C18N LB monoréteg *ppp*, *ssp*, és *sps* összegfrekvencia-keltési spektrumai

Mint a módszer ismertetésénél említettük, az összegfrekvencia-keltési spektrumok analízisével lehetőség van a felületi molekulák, pontosabban azok egyes funkciós csoportjai, orientációjának meghatározására. Az irodalomban megtalálható többek között a felületi metilcsoportok elrendeződésének meghatározására kidolgozott módszer, melyet az alábbiakban ismertetünk.¹⁶



4. Ábra Metil csoport orientációja

Egy C_{3v} szimmetriával rendelkező metilcsoportnál az a₁ irreducibilis reprezentációhoz tartozó szimmetrikus vegyértéknyújtási rezgés (r^+) esetén a hiperpolarizálhatósági tenzornak csak két független, nullától különböző eleme van: $\alpha_{aac} = \alpha_{bbc}$ és α_{ccc} . A laboratóriumi koordináta-rendszer (i, j, k), és a molekuláris koordináta-rendszer (a, b, c) egységvektorai közti kapcsolatot a szokásos Euler szögek (ξ, θ, φ) adják meg. Amennyiben feltételezzük, hogy a metil csoportok a C₃ tengely (a molekuláris koordináta-rendszer c tengelye) körül szabadon foroghatnak, továbbá, hogy a felületi molekulák eloszlása z -tengely körüli forgatásra nézve nem mutat anizotrópiát a három Euler szögből

kettő egyenletes eloszlású, és így a CH_3 csoportok orientációját a C_3 tengely és a laboratóriumi z-tengely közti θ szög határozza meg (4. ábra), melynek eloszlását az $f(\theta)$ eloszlásfüggvény adja meg. Így a (10) képletből a szuszceptibilitási tenzor χ_{yyz} és χ_{yzy} elemeire a következő kifejezéseket kapjuk:

$$\chi_{yyz,s} = \frac{1}{2} N_s \alpha_{ccc} [\langle \cos \theta \rangle (1+r) - \langle \cos^3 \theta \rangle (1-r)]$$

$$\chi_{yzy,s} = \frac{1}{2} N_s \alpha_{ccc} [\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle] (1-r)$$
(12)

ahol $r = \alpha_{aac} / \alpha_{ccc}$.

Az antiszimmetrikus vegyértékregzés (r, e irreducibilis reprezentáció) esetén a hiperpolarizálhatósági tenzor megmaradó elemei: $\alpha_{aaa} = -\alpha_{bba} = -\alpha_{abb} = -\alpha_{bab}$ és $\alpha_{caa} = \alpha_{cbb} = \alpha_{aca} = \alpha_{bcb}$. Azonos feltételezésekkel élve, mint az előbbi esetben, az alábbi eredményre jutunk:

$$\chi_{yyz,as} = -\frac{1}{2} N_s \alpha_{aca} [\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle]$$

$$\chi_{yzy,as} = \frac{1}{2} N_s \alpha_{aca} \langle \cos^3 \theta \rangle$$
(13)

χ_{yyz} és χ_{yzy} kísérleti értékei az *ssp* és *sps* spektrumoknak a (9) egyenlethez történő illesztésével határozhatók meg a Fresnel koefficiensek ismeretében. Gyakori, hogy az orientációeloszlás meghatározásához az $\chi_{yyz,s} / \chi_{yzy,as}$ vagy az $\chi_{yzy,as} / \chi_{yyz,s}$ arányt használják. Előbbi a $\chi_{eff,ssp}^{(2)}(r^+) / \chi_{eff,ssp}^{(2)}(r^-)$ hányadossal, vagyis a szimmetrikus és antiszimmetrikus vegyértéknyújtási rezgésekhez rendelt sávoknak az *ssp* spektrumból meghatározott illesztési amplitúdóinak hányadosával egyenlő. A $\chi_{yzy,as} / \chi_{yyz,as}$ arány pedig az antiszimmetrikus vegyértékregzéshez rendelt sávoknak az *sps* és *ssp* spektrumokból meghatározott amplitúdóinak $\chi_{eff,sps}^{(2)}(r^-) / \chi_{eff,ssp}^{(2)}(r^-)$ hányadosából számítható a Fresnel koefficiensek ismeretében.

Az $f(\theta)$ eloszlásfüggvényt nem ismerjük, egy gyakran alkalmazott feltételezés, hogy Gauss-függvény alakú:

$$f(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(\theta-\theta_0)^2}{2\sigma^2}}$$
(14)

ahol θ_0 és σ az eloszlásfüggvény várható értéke és szórása. $\langle \cos \theta \rangle$ és $\langle \cos^3 \theta \rangle$ az eloszlásfüggvényből a:

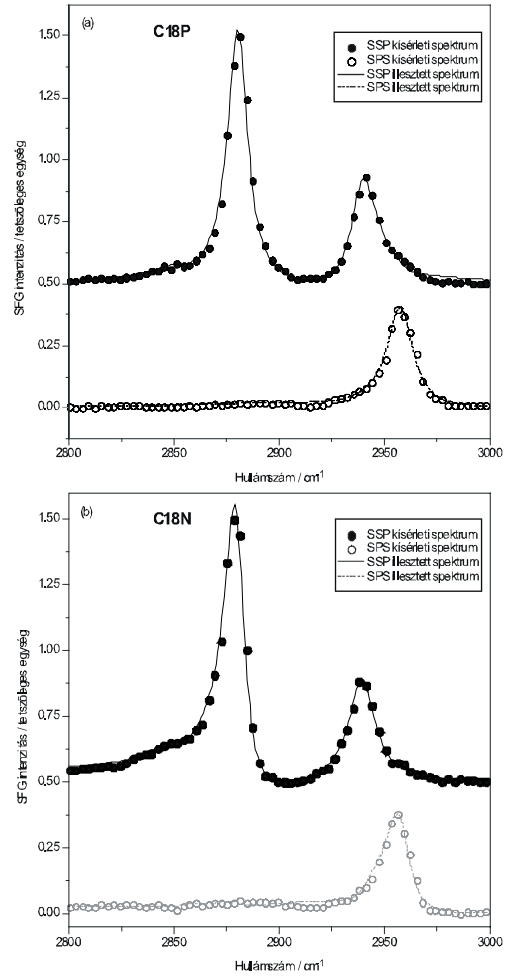
$$\langle \cos \theta \rangle = K \int_0^\pi \cos \theta f(\theta) \sin \theta d\theta$$

$$\langle \cos^3 \theta \rangle = K \int_0^\pi \cos^3 \theta f(\theta) \sin \theta d\theta$$
(15)

képletekkel számítható.¹⁷ K egy normalizációs konstans:

$$K = \left(\int_0^\pi f(\theta) \sin \theta d\theta \right)^{-1}$$

Az 5. ábrán mutatjuk be az üveghordozós C18N és C18P minták *sps* és *ssp* polarizáció-kombinációval felvett kísérleti spektrumait és az ezekhez a (9) képlet alkalmazásával illesztett görbékét. Az illesztés során a fent ismertetett hozzárendelésnek megfelelően mindkét polarizáció-kombináció esetében öt rezgési sáv (r^+ , r_{FR}^+ , r^- , d^+ , d^-) jelenlétét tételeztük fel. Az illesztési paramétereket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

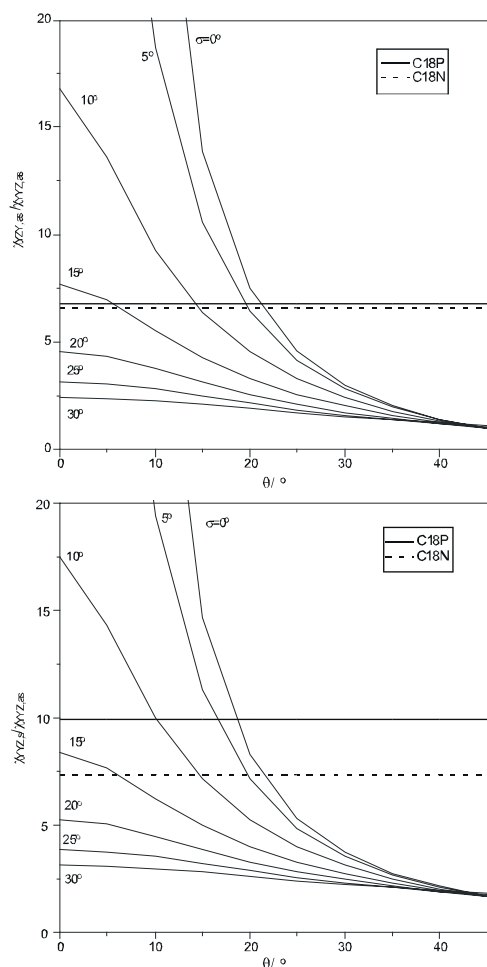


5. Ábra Üveghordozós C18P (a) és C18N (b) LB monorétegek kísérleti és illesztett *ssp* és *sps* spektrumai.

1. Táblázat. Üveghordozós C18N és C18P minták *sps* és *ssp* spektrumainak illesztési paraméterei

Hozzárendelés	ω_m (cm ⁻¹)	Γ_m (cm ⁻¹)	$\chi_{eff,ssp}^{(2)}(m)$	$\chi_{eff,sps}^{(2)}(m)$
C18P				
CH ₂ (s) d ⁺	2850.9	9.075	0.681	-0.088
CH ₃ (s) r ⁺	2880.6	5.844	5.516	-0.089
CH ₂ (as) d ⁻	2909.9	20.0	-0.262	0.577
Fermi r _{FR} ⁺	2939.2	7.432	4.296	-0.061
CH ₃ (as) r ⁻	2958.0	7.330	-0.388	4.865
C18N				
CH ₂ (s) d ⁺	2853.4	4.415	0.193	-0.082
CH ₃ (s) r ⁺	2880.0	5.752	5.928	0.191
CH ₂ (as) d ⁻	2917.7	20.0	0.659	0.229
Fermi r _{FR} ⁺	2939.7	7.893	5.169	-0.629
CH ₃ (as) r ⁻	2957.8	7.048	0.508	3.796

Az 6. ábrán bemutatott görbeseregek a (12) és (13) képletek alapján számított elméleti $\chi_{yyz,s} / \chi_{yzy,as}$ és $\chi_{yzy,as} / \chi_{yyz,s}$ hányadosokat ábrázolják az $f(\theta)$ eloszlásfüggvény θ_0 és σ paramétereinek függvényében ($\sigma = 0$ a metil-csoport θ dőlésszögére vonatkozóan δ -függvény eloszlásnak felel meg). Az ábrán berajzoltuk a spektrumokból számított hányadosokat is, mind a C18N mind pedig a C18P üveghordozós LB monoréteg esetében. A két minta esetén számított hányadosokra egymáshoz nagyon közeli értéket



6. Ábra Kísérleti, valamint számított elméleti $\chi_{yz,as}/\chi_{yyz,as}$ és $\chi_{yyz,as}/\chi_{yyz,as}$ hányadosok.

kaptunk, ami a spektrumok nagymértékű hasonlósága miatt várható is volt. A számított görbék és a kísérletes meg határozott értékek alapján azt találjuk, hogy a C18N és C18P üveghordozós LB monorétegek metilcsoportjainak C_3 forgástengelye a felület normálisával kb. 20° -nál kisebb szöget zár be. Hosszú alkilánccok esetében a metilcsoportok forgástengelye és a molekula hossz tengelye egymással kb. 34° -os szöget alkot. A θ dőlésszög meghatározásánál alkalmazott közelítéseket valamint a mérés és spektrumillesztés hibáit figyelembe véve, a kapott eredmény alapján megállapíthatjuk, hogy a C18N és C18P molekulák alkiláncai az üveghordozó felületére közel merőlegesen helyezkednek el.

A C18P és C18N molekulákból LB módszerrel kialakított monorétegeket réz- és vashordozó felületén is vizsgáltuk. A a fémfelületekre vonatkozó kiválasztási szabályok (metal surface-selection rules) értelmében s polarizációjú IR sugár nem képes dipólusmomentumot indukálni, így az összefrekvencia-keltési spektrumokat az *ssp* és *ppp* polarizáció-kombinációval vettük fel. Most csak a *ppp* spektrumok ismertetésére térünk ki. A 7. ábrán hasonlítjuk össze az üveg-, réz-, és vashordozó felületén létrejövő C18P és C18N LB-monorétegek *ppp* összefrekvencia-keltési spektrumait. Megállapíthatjuk, hogy a különböző hordozók felületén kialakított minták spektrumai egymástól jelentős mértékben eltérnek. Továbbá üveg- és rézfelületen

az eltérő fejcsoportot tartalmazó minták spektrumainak összehasonlításakor nem tapasztalunk számottevő különbséget, vashordozó esetén azonban a C18N és C18P minta *ppp* spektrumai jelentős eltéréseket mutatnak.

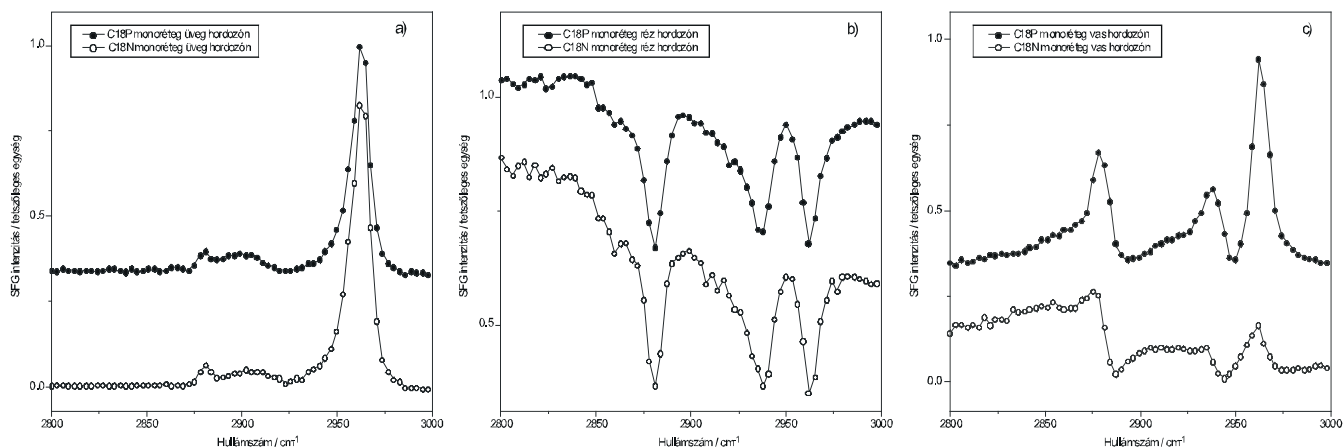
A különböző hordozók felületén kialakított rétegek összefrekvencia-keltési spektrumai közötti különbségeket egyrészt az egyes hordozók törésmutatóiban, és ezeken keresztül a Fresnel koeficiensekben, másrészt a hordozókról érkező nemrezonáns hozzájárulásban jelentkező különbségek magyarázzák. Mint a (9) egyenlet kapcsán említettük, a *ppp* spektrumok esetén az LB rétegről származó rezonáns jel minden csúcs esetén eltérő fázissal kombinálódik a hordozó nemrezonáns jelével. Vas- és rézfelületen a fémhordozóról származó nemrezonáns járuléka igen erős, ennek az LB rétegről érkező jellel való interferenciája okozza a spektrumokban tapasztalható negatív és derivált jellegű csúcsalakokat. A szakirodalom tanúsága szerint hidroxámsav molekulák képesek fémionok, köztük vas és réziononok komplexálására.¹⁸⁻²¹ A létrejövő komplexek bizonyos koncentráció- és pH-tartományokban rendelkeznek elnyeléssel a látható tartományban. Feltételezhető, hogy a hidroxámsav molekulák és a felületi vasionok közötti komplexképződés, illetve a komplexekben találhatóakhoz hasonló kölcsönhatások kialakulása szolgálhat magyarázatul a vashordozós C18N és C18P mintákról származó nemrezonáns hozzájárulás mértékében, és ezen keresztül a *ppp* spektrumaikban jelentkező különbségre.

A fémhordozós minták spektrumai esetében is elvégeztük a (9) egyenlethez történő illesztést. Az illesztésnél kapott eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy az LB technikával mindhárom hordozón homogén, rendezett réteg alakítható ki a vizsgált molekulákból.

Akilhidroxámsavakból és alkilfoszfonsavakból nemcsak LB technikával, hanem önszerveződéssel is kialakíthatók korrózióvédő bevonatok fémfelületeken.^{22,23} Az önszerveződő rétegek kialakulásának időfüggését is tanulmányoztuk vas és réz felületen, továbbá a kialakult réteg szerkezetét az LB technikával készült rétegek szerkezetével hasonlítottuk össze.²⁴ Az önszerveződő rétegek végleges rendezettségének kialakulásához az egyes hordozó/adszorbens párok esetén eltérő időre van szükség, azonban az összefrekvencia-keltési spektrumok tanúsága szerint mindegyik esetben a kialakuló réteg rendezettsége megközelíti az LB technikával kialakított réteg rendezettségét.

6. Fehérjeadszorpció folyamatok vizsgálata

Az összefrekvencia-keltési spektroszkópia rendkívül érdekes alkalmazási területe fehérjeadszorpció folyamatok nyomkövetése.²⁵⁻²⁹ A fehérjeadszorpció az egyik legfontosabb folyamat, ami a biológiai folyadékokkal érintkező szilárd felületeken lejátszódik. Ismeretes például, hogy az élő szervezet és az abba a hiányzó szövetek pótlására beültetett implantátum kölcsönhatásának első lépése fehérjék adszorpciója az implantátum felületére. A további eseményeket, mint a sejtek megtapadását, a beinduló gyulladási folyamatokat illetve az implantátum integrálódását a kezdetben kialakult fehérje adszorbátumok természete döntő mértékben



7. **Ábra** C18P és C18N monorétegek *ppp* polarizáció-kombinációval felvett összefrekvencia-keltési spektrumai (a) üveg-, (b) réz-, és (c) vashordozó felületén.

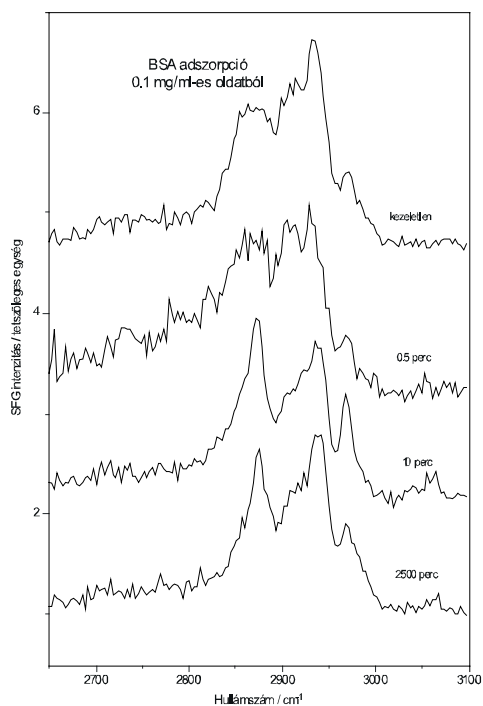
befolyásolja. Az összefrekvencia-keltési spektroszkópiát felületérzékenysége, roncsolásmentes jellege alkalmassá teszi a legkülönbözőbb reális határfelületek, így az implantátum/élő szervezet határfelület modelljeként felfogható fehérje oldat/szilárd felület *in situ* molekuláris szintű jellemzésére. A fehérje molekulák kötődésének illetve egyes konformációs tulajdonságainak jellemzésére alkalmas információt az az adszorbeált réteg C-H, esetleg N-H és O-H rezgéseinek megfigyelése. A fehérjék konformációs tulajdonságairól további adatokat szolgáltatnak a molekulák amid sávjaitól származó SFG spektrumok.³⁰ A következőkben a mondottakat természetes oxidral borított titán felületen végbemenő albumin adszorpció példájával illusztráljuk, amellyel kapcsolatos további eredményeink a 7. hivatkozásban találhatók. A kísérleteket Prof. Zhan Chen laboratóriumában (University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, USA), nemzetközi együttműködés keretében végeztük.

Kitűnő mechanikai tulajdonságainak és korrózióállóságának köszönhetően a titán a leggyakrabban alkalmazott biokompatibilis anyagok egyike. Felületanalitikai vizsgálatokból jól ismert, hogy az atmoszférának kitett titán felületét néhány nm vastagságú védő oxidréteg borítja, amelyre 1-2 nm vastag, főként szénhidrogén tartalmú szennyeződés adszorbeálódik.³¹ Noha a szennyező réteg különböző kémiai és fizikai kezelésekkel jórészt eltávolítható, a C-H tartományban felvett spektrumok tanúsága szerint a szennyeződés elhanyagolható mértékben befolyásolja az adszorbeált fehérjemolekulák szerkezetét.⁷

Bár az albumin monomolekuláris réteget képez az oxidos Ti felületén, közvetett mérésekből (pl. elektrokémiai mérések vagy ellipszometria) ismeretes, hogy az adszorbeált molekulák konformációja lassan változik az adszorpció folyamán.^{32,33} Ezt a megfigyelést saját összefrekvencia-keltési spektroszkópiai adataink is alátámasztják, amint az a 8. ábrán látható.

A spektrumokat a *ppp* polarizáció-kombinációban vettük fel, ami fém felületeken általában a legintenzívebb jelet szolgáltatja. A kezeletlen mintán az atmoszférikus szénhidrogén szennyeződésre jellemző, metil- és metilén eredetű rezgéseket egyaránt tartalmazó spektrum mérhető.

Fél perc adszorpció nem vezetett lényeges változásokhoz, bár az albumin molekulához rendelhető aromás rezgések (3060 cm^{-1} körül) megjelenése a fehérjeadszorpció megindulására utal. Néhány perces adszorpció idő elteltével jelentősen megváltozott a spektrum jellege. A megtisztított titán felületen mért spektrumokkal való összehasonlítás igazolta, hogy a kapott jelek egyértelműen az albumin



8. **Ábra.** Marha szérum albumin (bovine serum albumin, BSA) adszorpciója 0.1 mg/ml koncentrációjú vizes oldatból tisztítatlan Ti felületre. A spektrumokat a leöblített és megszártított minta levegő-szilárd határfelületén mértük. A spektrumok melletti számok az adszorpció időre utalnak.

rétegtől származnak.⁷ A spektrumokat az említett aromás jelek mellett az albumin molekula hidrofób oldalláncainak metil csoportjaitól származó csúcsok (2875 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} , 2965 cm^{-1}) dominálják, kisebb intenzitással azonban metilén eredetű sávok is megfigyelhetők 2850 cm^{-1} és 2920 cm^{-1} környékén.

A 10 perc és a 2500 perc adszorpciós idő után mért spektrumokat összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a legnagyobb változás a 2965 cm^{-1} -nél található antiszimmetrikus metil rezgéshez rendelt csúcs relatív intenzitásának csökkenése a többi metil eredetű csúcshoz képest. Modellszámításokkal igazolható, hogy a megfigyelt változás a metil csoportok rendezettségének növekedésével hozható kapcsolatba.⁷ Kézenfekvő, hogy az adszorpciós folyamat kezdetén az adszorbeált réteg viszonylag „laza” szerkezetű, a molekulák szétterülnek a felületen, ami a hidrofób oldalláncok viszonylag szélesebb orientációeloszlásához vezet. Hosszabb adszorpciós idő után az adszorbeált réteg „tömörebb” lesz, kompaktabb molekulákkal, amelyek metil csoportjai rendezettebb eloszlást mutatnak. A leírt szerkezeti változások összhangban vannak egyéb, indirekt mérések eredményeivel.^{32,33}

7. Katalitikus folyamatok *in situ* vizsgálata.

A határfelületi jelenségek egyik fontos területe a heterogén katalízis. Mint említettük, az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia felületspecifikus, vagyis lehetőség van a felületen adszorbeált specicszek vizsgálatára anélkül, hogy a tömbi fázisból érkező jelek a mérést zavarnák. Ennek igen nagy jelentősége van katalitikus reakciók működés közbeni – *in situ* – vizsgálatokor. A katalizátor felépítése, a felületi katalitikus centrumok kialakítása, illetve a centrumokhoz tartozó valódi köztitermékek szerkezete és az azokból levezethető felületi átalakulás eredményeként létrejövő termékek mennyisége és szelektív képződése a legfontosabb információ, amelyeket az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia felhasználásával nyerhetünk. Nagyon lényeges, hogy a és a reakcióban részt nem vevő úgynevezett „spektator” specicszek megkülönböztethetők a reakció valódi köztitermékeitől. A végső cél a katalizátor felületi szerkezete és aktivitása illetve szelektivitása közötti kapcsolat feltérképezése, aminek alapján lehetségessé válhat a katalizátor határfelületének módosítása és így az ún. „reakcióra szabott” határfelület kialakítása.

Ehhez a Laboratóriumban meglévő és fejlesztés alatt álló UHV berendezés megfelelő háttérrel nyújt. A készülék tartalmaz XPS és UPS spektrométert, valamint a felület tisztításához szükséges Ar ion bombázást, elektronsugaras párologtatást. Terveink szerint a készülékhez a későbbiekben csatlakozik majd STM/AFM berendezés. A megfelelő *in situ* minta átadó rendszer segítségével a minta egy hűthető/fűthető manipulátorral ellátott cellába vihető át, ahol a felületi adszorbeált réteg szerkezete vizsgálható az összegfrekvencia keltési spektroszkópia segítségével, valamint katalitikus reakciókat is tanulmányozhatunk majd. Így várható, hogy kísérleteinkben összefüggést találhatunk egyrészt a felület morfológiája és elektron szerkezete és a katalitikus reakcióhoz vezető felületi képződmény szerkezete, illetve a katalitikus reakció aktivitása és szelektivitása között.

Mivel a heterogén katalitikus vizsgálatok Laboratóriumunkban jelenleg csak a készülékfejlesztés és az előkísérletek szakaszában tartanak, az alábbiakban néhány külföldi kutatócsoportnak ebben a témában az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia alkalmazásával kapott eredményére hívjuk fel a figyelmet.

Az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia bevezetése a heterogén katalízis eszköztárába G.A. Somorjai (Berkeley, Amerikai Egyesült Államok) nevéhez fűződik. Laboratóriumából kerültek ki az első dolgozatok, melyekben az összegfrekvencia-keltési spektroszkópiát alkalmazták katalitikus reakciók intermedierjeinek tanulmányozására nagy nyomásokon, egykristály modell katalizátorokon.^{34,35} A tanulmányozott reakciók között volt az etilén és más olefinek hidrogénezése platina egykristály modell katalizátorokon. Megállapították, hogy a termékekhez vezető köztitermék a π -kötésű olefin, míg az erősen kemisorbeált specicssek nem eredményeznek reakcióterméket.³⁶⁻³⁹ Somorjai laboratóriumában tanulmányozták a CO adszorpcióját és oxidációját is Pt egykristály felületeken. Azonosították a nagy nyomású katalitikus oxidáció köztitermékeit,⁴⁰ tanulmányozták a CO disszociációját,^{41,42} és az adszorbeált CO kötődési állapotát a nyomás függvényében.^{41,43}

C. Hirose és K. Domen laboratóriumában (Yokohama, Japán) hangyasav és propionsav, valamint propionát és formiát gyökök adszorpcióját vizsgálták összegfrekvencia-keltési spektroszkópiával Ni,⁴⁴ NiO,⁴⁵ MgO⁴⁶ és Pt⁴⁷ egykristályok felületén. Az általuk használt, pikoszekundumos lézerpulzusokkal kiváltott „hőmérsékletugrás” módszerével⁴⁸ a felületi termikus dekompozíciós reakciók köztitermékeit tudták sikeresen azonosítani. Ugyanez a csoport CO és NO adszorpcióját is tanulmányozta különböző fém egykristály felületeken.^{49,50}

H.-J. Freund és G. Rupprechter kutatócsoportjában (Berlin, Németország) elsősorban a CO adszorpcióját és reakcióit tanulmányozták Pd és Pt egykristály és oxidhordozós nanorészecske modellkatalizátorok felületén.⁵¹⁻⁵⁴

A fentiekben ismertetett területek (Langmuir-Blodgett és önszerveződő rétegek, biomolekuláris adszorpció, heterogén katalízis) mellett az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia a felületkémia számos más területén került alkalmazására. A tejjesség igénye nélkül megemlítünk néhányat: polimerfelületek jellemzése,⁵⁵⁻⁵⁷ felületaktív anyagok oldat/levegő határfelületének tanulmányozása,^{58,59} valamint elektrokémiai határrétegek vizsgálata.⁶⁰

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki az OTKA (T047368, F043533, T035122 és T034920) és az NKFP (3A/0059/2002) támogatásáért.

Hivatkozások

1. Williams, C.T.; Beattie, D.A. *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 545-576.
2. Shen, Y.R. *Nature* **1989**, *337* 6207, 519-525.
3. Bain, C. D. J. *Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1281-96.;
4. Richmond, G. L. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 357-389.
5. Shen, Y.R. *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons: New York, **1984**.
6. Shen, Y. R. in *Frontiers in Laser Spectroscopy*, Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi” Course CXX, eds. Hänsch, T.; Inguscio, M. North Holland, Amsterdam, pp. 139-165, **1994**.
7. Pászti, Z.; Wang, J.; Clarke, M. L.; Chen, Z. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7779-7787.

8. Zhuang, X.; Miranda, P.B.; Kim, D.; Y.R. Shen, *Phys. Rev. B.* **1999**, *59*, 12632-12640.
9. <http://www.ekspla.com/products/SFG/sfg1.htm>
10. Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
11. Blodgett, K.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007.
12. Blodgett, K.A. *Phys. Rev.* **1937**, *51*, 964.
13. Telegdi, J.; Rigó, T.; Kálmán, E. *Corr. Eng. Sci. Techn.* **2004**, *39*, 65.
14. Telegdi, J.; Rigó, T.; Beezner, J.; Kálmán, E. *Surface Eng. nyomdában.*
15. MacPhail, R. A.; Strauss, H. L.; Snyder, R. G.; Elliger, C. A. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 334.
16. Hirose, C.; Akamatsu, N.; Domen, K. *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 1051-1072.
17. Simpson, G. J.; Rowlen, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2635-2636, Supporting Information.
18. Farkas, E.; Kozma, E.; Pethő, M.; Herlihy, K.M.; Micera, G. *Polyhedron* **1998**, *17*, 3331-3342.
19. Farkas, E. A. Enyedy, É.A.; Micera, G.; Garribba E. *Polyhedron* **2000**, *19*, 1727-1736
20. Farkas, E. Enyedy, É.A.; Zékány, L.; Deák, Gy. *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *83*, 107-114
21. Farkas, E.; Csóka, H. *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *89*, 219-226.
22. Folkers, J.P.; Gorman, C.B.; Laibinis, P.E.; Buchholz, S.; Whitesides, G.M.; Nuzzo, R.G. *Langmuir* **1995**, *11*, 813-824.
23. Sonnenschein, M.F.; Cheatham, C.M. *Langmuir* **2002**, *18*, 3578-3584.
24. Keszthelyi, T.; Pászti, Z.; Rigó, T.; Hakkell, O.; Telegdi, J.; Gucci, L. *közlésre előkészítve.*
25. Kim, G.; Gurau, M.; Kim, J.; Cremer, P. S. *Langmuir* **2002**, *18*, 2807
26. Wang, J.; Buck, S. M.; Even, M. A.; Chen, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13302.
27. Kim, J.; Somorjai, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3150.
28. Wang, J.; Buck, S. M.; Chen, Z. *Analyst* **2003**, *128*, 773.
29. Koffas, T. S.; Kim, J.; Lawrence, C. C.; Somorjai, G. A. *Langmuir* **2003**, *19*, 3563.
30. Wang, J.; Even, M.A.; Chen, X.; Schmaier, A.H.; Waite, J.H.; Chen, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9914.
31. Lausmaa, J. *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* **1996**, *81*, 343.
32. Jackson, D. R.; Omanovic, S.; Roscoe, S. G. *Langmuir* **2000**, *16*, 5449.
33. Giacomelli, C. E.; Esplandiú, M. J.; Ortiz, P. I.; Avena, M. J.; De Pauli, C. P. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *218*, 404.
34. Cremer, P.S.; McIntyre, B.J.; Salmeron, M.; Shen, Y.R.; Somorjai, G.A. *Catal. Lett.* **1995**, *34*, 11-18 .
35. Cremer, P.S.; Stanners, C.; Niemantsverdriet, J.W.; Shen, Y.R.; Somorjai, G.A. *Surf. Sci.* **1995**, *328*, 111-118.
36. Cremer, P.S.; Su, X.; Shen Y.R.; Somorjai, G.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2942-2949.
37. Cremer, P.S.; Su, X.; Shen Y.R.; Somorjai, G.A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16302-16309.
38. Cremer, P.S.; Su, X.; Shen Y.R.; Somorjai, G.A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4717-4722.
39. Su, X.; Shen Y.R.; Somorjai, G.A. *J. Mol. Catal. A* **1999**, *141*, 9-19.
40. Su, X.; Cremer, P.S.; Shen Y.R.; Somorjai, G.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3994-4000.
41. Kung, K. Y.; Chen, P.; Wei, F.; Shen, Y. R.; Somorjai, G. A. *Surf. Sci.* **2000**, *463*, L627-L633.
42. McCrear, K.; Parker, J. S.; Chen, P.; Somorjai, G.A. *Surf. Sci.* **2001**, *494*, 238-250.
43. Su, X.; Cremer, P.S.; Shen Y.R.; Somorjai, G.A. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3858-3860.
44. Noguchi, H.; Okada, T.; Onda, K.; Kano, S.S.; Wada A.; Domen K. *Surf. Sci.* **2003**, *528*, 183-188.
45. Bandara, A.; Kubota, J.; Onda, K.; Wada, A.; Domen, K.; Hirose, C. *Surf. Sci.* **1999**, *433-435*, 83-87.
46. Yamamoto, H.; Watanabe, N.; Wada, A.; Domen, K.; Hirose, C. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4734-4744.
47. Hirose, C.; Ishida, H.; Iwatsu, K.; Watanabe, N.; Kubota, J.; Wada, A.; Domen, K. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5948-5956.
48. Domen, K.; Bandara, A.; Kubota, J.; Onda, K.; Wada, A.; Kano S.S.; Hirose, C. *Surf. Sci.* **1999**, *427-428*, 349-357.
49. Bandara, A.; Kano S.S.; Onda, K.; Katano, S.; Kubota, J.; Domen, K.; Hirose, C.; Wada, A. *Bull. Chem. Soc. Japan* **2002**, *75*, 1125-1132.
50. Hirose, C.; Bandara, A.; Dobashi, S.; Kubota, J.; Onda, K.; Wada, A.; Domen K.; Kano, S.S. *Surf. Sci.* **1997**, *387*, 312-319.
51. Rupprechter, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4621-4632.
52. Unterhalt H.; Galletto, P.; Morkel, M.; Rupprechter, G.; Freund H.J. *Phys. Status Solidi A* **2001**, *188*, 1495-1503.
53. Unterhalt, H.; Rupprechter, G.; Freund, H.J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 356-367.
54. Galletto, P.; Unterhalt H.; Rupprechter G. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 785-790.
55. Gracias, D.H.; Chen, Z.; Shen, Y.R.; Somorjai, G.A. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 930-940.
56. Wang, J.; Pászti, Z.; Even, M.A.; Chen, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7016-7023.
57. Tóth, A.; Ujvári, T.; Bertóti, I.; Szilágyi, E.; Keszthelyi, T.; Juhász A. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1041-1043.
58. Bell, G.R.; Bain, C. D.; Ward, R.N. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 515-523.
59. Varga, I.; Keszthelyi, T.; Mészáros, R.; Hakkell, O.; Gilányi, T. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 872-878.
60. Tadjeddine, A.; Pluchery, O.; Le Rille, A.; Humbert, C.; Buck, M.; Peremans, A.; Zheng, W. Q. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *473*, 25-33.

A non-linear optical method for the in-situ investigation of interfacial phenomena: sum-frequency vibrational spectroscopy and its applications

Sum-frequency vibrational spectroscopy (SFS) is a second-order nonlinear optical technique that, due to its inherent surface specificity, has been widely used for the investigation of interfacial phenomena. Here we outline the basic theory behind this technique and present an illustrative example to demonstrate the use of SFS

in the field of surface modifications. LB layers and self assembled monolayers of alkylhydroxamic acids and alkylphosphonic acids on glass, copper and iron substrates have been studied. The monolayers on metal surfaces are relevant model systems from the point of corrosion inhibition.