

表面振動光譜技術：紅外光吸收、拉曼散射與和頻

本文介紹三種光學性的表面振動光譜技術(紅外光吸收光譜技術、拉曼散射光譜技術及和頻光譜技術)的基本原理及實際應用的例子，特別著重它們的特性與相異之處。

王俊凱

一、簡介

振動光譜技術常用以了解物質的結構、鍵結及反應性。直至最近的一、二十年，這些技術才被廣泛應用於研究表面及吸附在表面的分子⁽¹⁻⁴⁾。相較於其他表面分析技術，光譜技術能夠藉由已知且大量的氣態、液態及固態的光譜資訊來幫助分析在表面所測量得的光譜。雖然表面以下的基材呈現近乎連續性的振動聲子(phonon)特性，然而絕大多數吸附分子的振動能階常遠大於這些聲子能階。因此，可以很清楚地光譜上與其相區隔。並且由於振動光譜常顯現出清楚且相當窄的光譜特性，因此常被用於鑑定吸附分子的種類。更因為振動光譜非常清楚分明，吸附分子局部環境的些微變化就可以很清楚地反應在光譜上。因此，藉由光譜振動能階位置、寬度上的些微變化及其分叉現象，可以研究分子吸附的位置、方向，以及其與基材間的相互作用

用。甚至可以藉由其振動光譜隨溫度的變化，來獲得其振動的動力學訊息⁽⁵⁾。近年來，藉由超短脈衝雷射技術的發展，利用不同的時析光譜技術，能直接測量表面振動的能量傳遞與弛張，以及其相位的弛張現象⁽⁶⁾。這些發展已使得表面振動光譜技術成為研究表面、介面及奈米之物理與化學特性的重要工具。

在本文中，作者將介紹三種以光學技術為基礎的表面振動光譜技術：紅外光吸收光譜技術(infrared absorption spectroscopy, IAS)、拉曼散射光譜技術(surface Raman scattering spectroscopy, SRS)及和頻光譜技術(sum-frequency generation, SFG)。圖1展示的是這三種技術的基本物理機制。紅外光吸收光譜技術乃利用一個寬頻寬的紅外線光源(如熱源所產生的黑體輻射與同步輻射)，來激發從振動基態($\nu = 0$)到振動第一激發態($\nu = 1$)。由紅外光吸收的光譜位置可以得知振動頻率。拉曼散射光譜技術乃是藉由雷射光從振動基態激發至虛擬能階(virtual state)或一個實際能階，然後再回到振動第一激發態而釋放出 Stokes 拉曼散射光。由其與雷

王俊凱先生為美國哈佛大學應用物理學博士，現任國立台灣大學凝態科學研究中心副研究員。

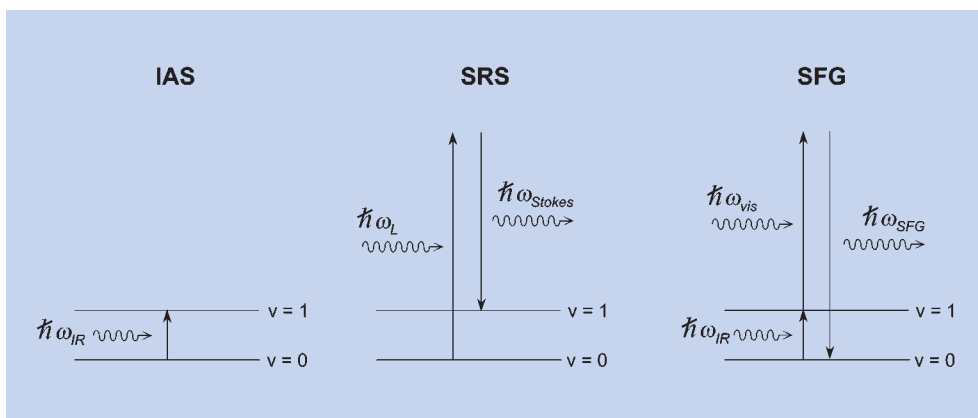


圖 1. 紅外光吸收光譜技術 (IAS)、拉曼散射光譜技術 (SRS) 及和頻光譜技術 (SFG) 的基本物理機制。

射光的能量差可以得知振動頻率。最後，和頻光譜技術乃是先以一個紅外線光子從振動基態激發至振動第一激發態，然後再以另一個可見光光子來進行 anti-Stokes 拉曼散射，而得到一個和頻光子。由於當紅外線波長與振動能階相同時，會產生增強和頻訊號的共振效應。由調整紅外線波長獲得和頻訊號的共振光譜，來轉換得知分子振動頻率。由此可知，和頻過程包含紅外光吸收及拉曼散射。

筆者首先將介紹表面振動的特性。然後分別敘述三種表面振動光譜技術的基本原理、實驗上設備及考慮因素，以及運用的實例。希望藉著本文的介紹，可以使得國內研究學者能運用這些技術於學術研究及工業上。

二、表面吸附分子的振動及其對稱性

當一個具有 N 個原子的分子吸附在表面時，它對於原來的基材 (substrate) 貢獻了 $3N$ 個運動自由度。這些自由度的分類及特性與吸附的種類及強度有著非常密切的關係。一般而言，吸附就強度而言，可分為物理性吸附 (physisorption) 以及化學性吸附 (chemisorption)⁽⁷⁾。前者指的是分子與表面的作用力弱，其分子的結構常與原來分子相似。因此，在物理性吸附的情況下，其振動形式常與其氣態的狀態下有直接而簡單的關係。而其頻率也因此與其在氣態下只有些微的不同。反之，在化學性吸附情況下，常常會有鍵結結構的大變動，而因此改變局部甚至所有的振動頻率。以下用三個例子來分別說明這兩種情況。

第一個例子是 CO 吸附在 Pt(111) 的表面。這有兩種吸附的位置：Pt 原子的正上方 (top site) 和在兩個 Pt 原子之間的橋樑位置 (bridge site) (圖 2)。平行四邊形區域是 $c(4 \times 2)$ 單元區域 (unit cell)，而長方形區域是基本單元區域 (primitive unit cell)。所形成的平面空間群 (space group) 是 pmc_2^1 ，而位置群 (site group) 是 C_2 。最重要的是，吸附並不對底面的金屬表面的結構產生影響。也就是說，表面金屬原子的對稱性並未產生變化。因此，CO/Pt(111) 為典型的物理性吸附例子。第二個例子為氫原子吸附在鑽石 (C)、矽 (Si) 或鍺 (Ge) 的 (100) 表面上 (圖 2)。由於基材原子 (C、Si 或 Ge) 與 H 形成化學鍵，因而形成 (2×1) 結構。在此情況，表面的第一及第二層基材原子都離開其原先的位置，無法以普通的平面空間群來描述，必須以 diperiodic space group⁽⁸⁾ 來描述其空間對稱性。其空間群為 $p11m$ ，在此有兩種 Wyckoff 位置，而其位置群皆為 $m(C_3)$ 。因為基材晶體投射在 (100) 平面之對稱性為 $p4mm$ ，氫原子的吸附使得對稱性降低為 $p11m$ 。另一個例子為氫原子吸附在鑽石、矽或鍺的 (111) 表面 (圖 2)。在此一情況，其基材晶體投射在 (111) 平面上的對稱性為 $p3m1$ 。氫原子的吸附雖然形成新的化學鍵，但是其表面對稱性仍為 $p3m1$ 。而三個 Wyckoff 位置的位置群均為 $3m(C_{3v})$ 。由以上兩個例子可知，化學性吸附並不一定會造成表面結構對稱性的改變，這端視吸附的情形而定。但是，表面結構的對稱性會影響表面吸附分子的振動形式，就如同氣態分子，其點群對稱性為影響其振動的模式 (也就是其振動的對稱性)。

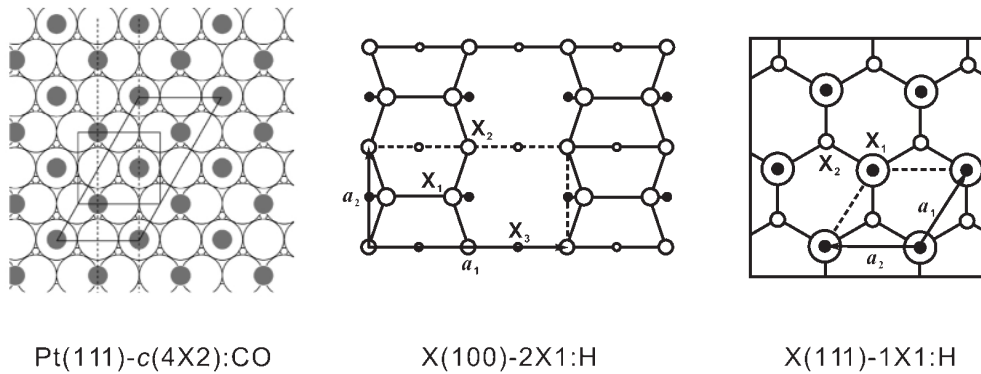


圖 2. (a) CO 吸附在 Pt(111) 表面的下視圖。黑色圓圈代表 CO 分子，白色圓圈代表 Pt 原子。平行四邊形區域是 $c(4 \times 2)$ 單元區域，而長方形區域是基本單元區域。(b) $X(100) - 2 \times 1 : H$ (其中 $X = C, Si$ 或 Ge) 下視圖。黑色圓圈代表 H 原子，白色圓圈代表基材原子。 X_1 、 X_2 及 X_3 分別代表第一、二及三層基材原子。 a_1 及 a_2 分別代表單元向量 (unit vector)，而斷線區域是基本單元區域。(c) $X(111) - 1 \times 1 : H$ (其中 $X = C, Si$ 或 Ge) 下視圖。

接下來，我們就以上述的三個例子來說明表面的對稱性如何影響表面吸附分子的振動模式。由於 Pt 原子的振動並不參與 CO 分子在 Pt(111) 表面的振動，並且表面 CO 分子間的作用力弱，我們只要考慮 CO 單獨的振動行為，而忽略 CO 分子層的協同 (collective) 振動行為。因此可以點群來描述其振動行為。 C_{2v} 存在有 1 個 A_1 及兩個 E 振動對稱性。前者乃指 CO 之間及 CO 與表面的伸張 (stretching) 振動。而另兩個 E 振動模式代表 frustrated rotation 及 translation 振動 (圖 3)。另一方面， $X(100) - 2 \times 1 : H$ (其中 $X = C, Si$ 或 Ge) 的表面與氫原子有關的振動式有六種。這是因為表面的基材原子參與了這些振動。如圖 4 所示，它們分別為：對稱性伸張式 (symmetric stretching mode, S_s)、對稱性彎曲式 (symmetric bending mode, B_s)、反對稱性伸張式 (anti-symmetric stretching mode, S_a)、反對稱性彎曲式 (anti-symmetric bending mode, B_a)、對稱性 y 式 (symmetric y mode, \bar{B}_s)、旋轉 y 式 (rotational y mode, \bar{B}_r)。最後，在 $X(111) - 1 \times 1 : H$ ($X = C, Si$ 或 Ge) 中，其表面的振動可分為三種振動式：一個伸張式 (stretching mode)，兩個彎曲式 (bending mode)。我們之所以在此花相當篇幅介紹表面吸附分子的振動對稱式，乃是因為對稱式會影響光譜的選擇律 (selection rule)，就如同氣態分子一樣。

三、表面紅外光吸收光譜技術

對於一個吸附分子在表面而言，光波與這一種系統作用可以用三層模型 (three-layer model) 來描述光波的行為⁽⁹⁾。如圖 5 所示，第一層外在介質為真空或液體，第二層為吸附層，而第三層為基材介質。其對光波的作用可分別用其介電常數 ϵ_v 、 ϵ_a 和 ϵ_s 來描述。特別注意的是，吸附層是以一個具有厚度為 d ，且具有 ϵ_a 的介電常數來描述。在進行表面紅外光吸收光譜測量時，依基材的特性可分為兩種情況。當基材為金屬時，光波無法穿透，而必須利用外反射方式來進行測量。當基材為可穿透時，可以穿透式或內反射方式來測量。這三種情況展示在圖 5。對於直接穿透的測量方式，其穿透效率與波長之關係可以電磁學中的 Fresnel 方程式來求得，在此不另外闡述。唯必須提出一點：因為介面的反射率較小 (不同介質之間的折射係數差異不大)，所以在表面並沒有因反射所產生的電場加強效果。並且，通常測量時光波只通過樣品一次 (single pass)，所以其訊號強度為這三種方式最小者。圖 6 是其光學的設置圖。一個經過 Michelson 干涉儀的紅外線光束被導引及聚焦到在真空腔內的樣品，所穿透的光束再被聚焦至一個紅外線偵測器。藉由傅立葉轉換，將隨 Michelson 干涉儀中位

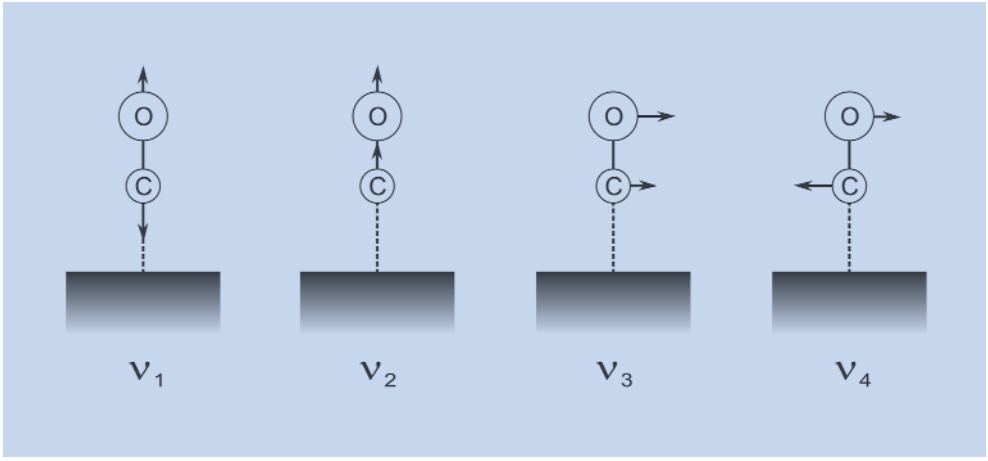


圖 3.
Pt(111) - c(4 × 2) : CO 的振動式：CO 之間伸張振動 (ν_1)、CO 與表面的伸張振動 (ν_2)、frustrated translation 振動 (ν_3)、frustrated rotation 振動 (ν_4)。

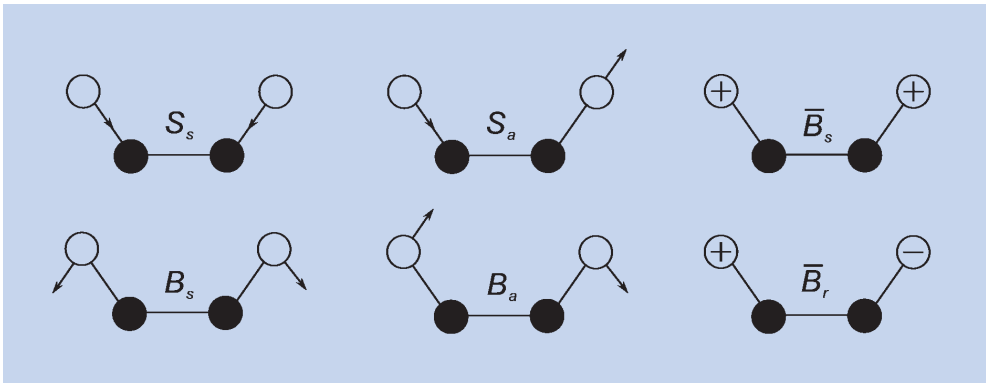


圖 4.
X(100) - 2 × 1 : H 的振動式：對稱性伸張式 (S_s)、對稱性彎曲式 (B_s)、反對稱性伸張式 (S_a)、反對稱性彎曲式 (B_a)、對稱性 y 式 (\bar{B}_s)、旋轉 y 式 (\bar{B}_r)。

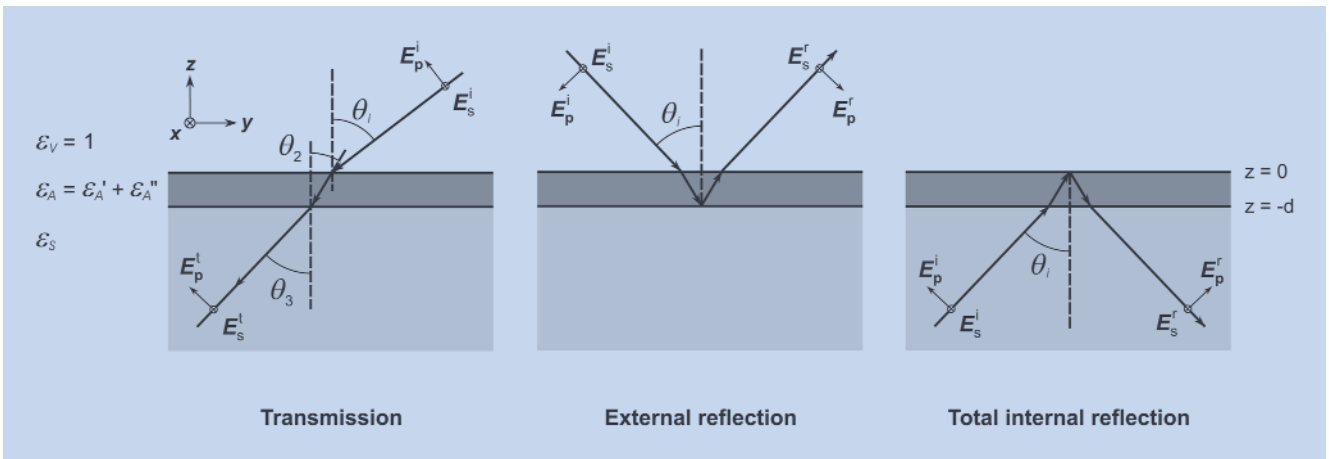


圖 5. 三種進行表面紅外光吸收光譜測量的光路設置圖：穿透式 (transmission)、外反射 (external reflection)、內全反射 (total internal reflection)。

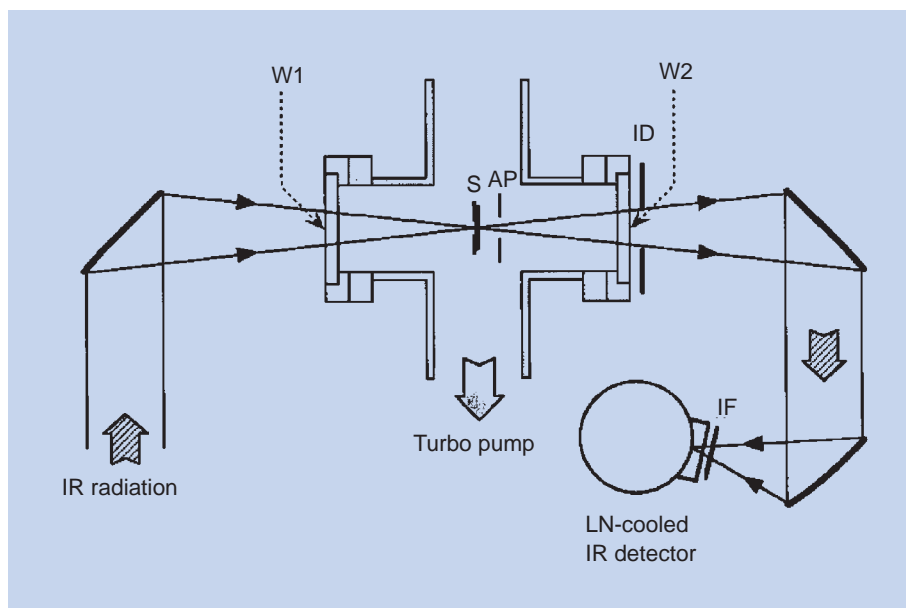


圖 6. 紅外光吸收光譜技術的光路架構圖。

移變化的訊號轉為光譜訊號。圖 7 展示是以此方法所測量的 CH 在氫化鑽石 (111) 表面的伸張振動光譜⁽¹⁰⁾。圖中也附上以低能量電子繞射技術所得表面 (1 × 1) 對稱的繞射圖。值得注意的是，其吸收率 (absorbance) 的靈敏度在 10⁻⁵ 左右。若用偏振分析片 (polarizer) 來選取 *s* 及 *p* 偏振方向 (*s* 偏振方向：入射電場垂直於入射面；*p* 偏振方向：入射電場平行於入射面) 之光波來進行偏振式的紅外光吸收光譜 (polarized infrared absorption spectroscopy)，則可

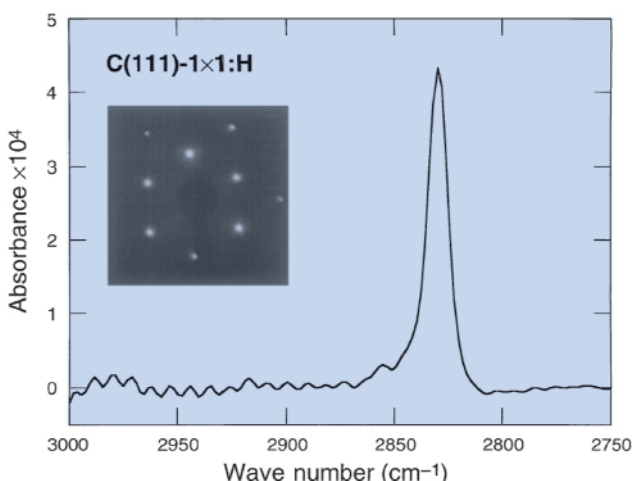


圖 7. CH 在氫化鑽石 (111) 表面的伸張振動光譜。圖中也附上以低能量電子繞射技術所得表面 (1 × 1) 對稱的繞射圖。

以得知 CH 的振動吸收偶極 (transition dipole) 方向為垂直於表面。也就是說，其氫原子是依垂直於表面的方向來吸附在表面的碳原子上。就如同圖 2 中所示一般。

第二種方式 (外反射方式) 常用於偵測金屬表面的振動光譜。根據 Fresnel 方程式⁽¹¹⁾，*s* 和 *p* 偏振光的反射係數分別為

$$r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = \frac{\cos \theta_i - \sqrt{\epsilon_s/\epsilon_v - \sin^2 \theta_i}}{\cos \theta_i + \sqrt{\epsilon_s/\epsilon_v - \sin^2 \theta_i}} \quad (1)$$

與

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{\epsilon_s \cos \theta_i / \epsilon_v - \sqrt{\epsilon_s/\epsilon_v - \sin^2 \theta_i}}{\epsilon_s \cos \theta_i / \epsilon_v + \sqrt{\epsilon_s/\epsilon_v - \sin^2 \theta_i}} \quad (2)$$

其中， E_s^i 是 *s* 偏振光的入射電場， E_s^r 是 *s* 偏振光的反射電場， E_p^i 是 *p* 偏振光的入射電場， E_p^r 是 *p* 偏振光的反射電場， θ_i 為入射角度。在表面上的總電場是入射、反射及折射電場的向量和。由於金屬的介電常數 $|\epsilon_s|$ 遠大於真空的介電常數 $|\epsilon_v| = 1$ ，絕大部分的光波均反射。而使得折射光對於表面電場的貢獻極小而可忽略。所以 *s* 偏振光在金屬表面所產生的電場為

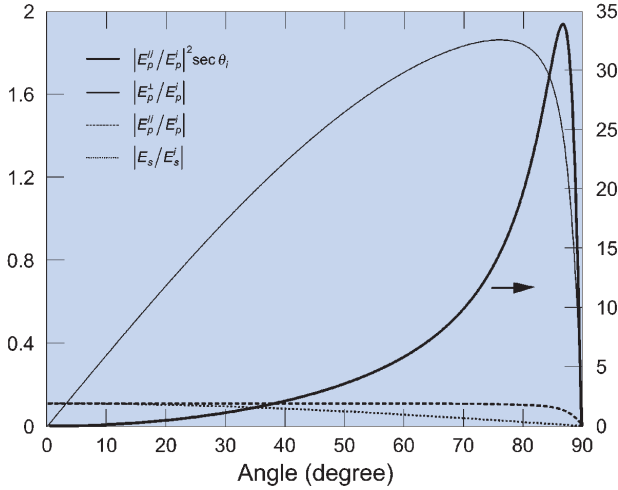


圖 8. 在銀表面，波長為 3 微米 (μm)， $|E_s/E_s^i|$ 、 $|E_p''/E_p^i|$ 、 $|E_p^s/E_p^i|$ 和 $|E_p^s/E_p^i|^2 \sec\theta_i$ 隨入射角度的變化關係。

$$E_s = E_s^i(1 + r_s) = E_s^i \left(\frac{2 \cos \theta_i}{\cos \theta_i + \sqrt{\epsilon_s/\epsilon_v - \sin^2 \theta_i}} \right) \quad (3)$$

但是因為 $|\epsilon_s| \gg |\epsilon_v|$ ，所以 $E_s \approx 0$ 。這是因為金屬表面的 s 偏振光的反射光波會有一個近乎 180° 的相位轉變，而反射率又近乎為一。因此，若以 s 偏振光波來進行光譜測量，表面吸附分子的振動吸收偶極將無從與電場作用。另一方面， p 偏振光波在金屬表面的總和電場則可分為兩個分量：一個平行於表面 (E_p'') 及一個垂直於表面 (E_p^s)。因此，

$$\begin{aligned} E_p'' &= E_p^i \cos \theta_i (1 - r_p) \\ &= E_p^i \frac{2 \cos \theta_i \sqrt{\epsilon_s/\epsilon_v - \sin^2 \theta_i}}{\epsilon_s \cos \theta_i / \epsilon_v + \sqrt{\epsilon_s/\epsilon_v - \sin^2 \theta_i}} \end{aligned} \quad (4)$$

其中， E_p^i 是 p 偏振光的入射電場。因為 $|\epsilon_s| \gg |\epsilon_v|$ ，所以 $E_p'' \approx 0$ 。而同時，

$$\begin{aligned} E_p^s &= E_p^i \sin \theta_i (1 + r_p) \\ &= E_p^i \frac{2 \sin \theta_i \cos \theta_i \epsilon_s / \epsilon_v}{\epsilon_s \cos \theta_i / \epsilon_v + \sqrt{\epsilon_s/\epsilon_v - \sin^2 \theta_i}} \end{aligned} \quad (5)$$

所以 $E_p^s \approx 2 E_p^i \sin \theta_i$ 。圖 8 展示出在銀表面，波長為 3 微米 (μm)， $|E_s/E_s^i|$ 、 $|E_p''/E_p^i|$ 和 $|E_p^s/E_p^i|$ 隨入射角度的變化關係。由此可知，只有在 $\theta_i \approx 80^\circ$ 時， $|E_p^s/E_p^i|$ 的值最大，且約為兩倍的入射電場強度。也就是說，在這種情況下，入射及反射電場在表面有建設性干涉。由於與入射光波作用的吸附分子總數與 $\sec \theta_i$ 成正比，因此反射率因吸附分子所產生的變化遵守下列關係：

$$\Delta R \propto (E_p^s/E_p^i)^2 \sin \theta_i \quad (6)$$

這也顯示在圖 8 上。因此，在進行外反射式紅外光吸收光譜實驗時，必須在很大的入射角度情形下進行。即使考慮三層模型，其行為亦如同上述所言。基本上，可以歸納出下列四條規律：

1. 只有 p 偏振方向的入射光波才能和吸附分子有效作用。
2. 只有振動吸收偶極含有垂直於表面分量的分子振動才可以被觀察到。
3. 在高入射角度的情況下，實驗訊號最好。
4. 反射率越高的表面，其所產生的吸收光譜訊號越大。

圖 9 是以反射式技術所測得 CO 吸附在 Pt(111) 表面的紅外光吸收光譜⁽¹²⁾。利用超短紅外光脈衝，甚至可以進行動態吸收 (transient absorption) 的測量，來研究吸附分子振動式的能量衰退過程。讀者可以參閱筆者先前在本雜誌的介紹⁽¹³⁾。

第三種進行表面紅外光吸收光譜的方式為內全反射 (圖 5)。這種方式的好處是能夠進行多次內全反射的測量，而能大大提高訊號雜訊比。內全反射的第一個達成條件是入射光區域的折射係數 (n_1) 要大於折射光區域的折射係數 (n_2)。在圖 5 中的情況， $n_1 = \sqrt{\epsilon_s}$ 且 $n_2 = \sqrt{\epsilon_v}$ 。而第二個條件是其入射角須大於全反射角 ($\theta_i \geq \theta_0 = \sin^{-1}(\sqrt{\epsilon_v/\epsilon_s})$)。在內全反射情況下，折射角度 (假設仍然存在) 滿足下列條件：

$$\cos \theta_{rr} = i \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_v} \sin^2 \theta_i - 1} \quad (7)$$

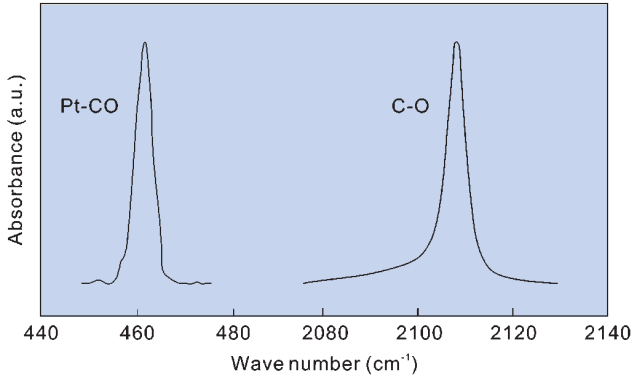


圖 9. 以反射式技術所測得 CO 吸附在 Pt(111) 表面的紅外光吸收光譜。包括 Pt-CO 及 C-O 的伸張振動式。

也就是說，折射角為虛數。因此，折射光的波傳導常數垂直於表面的分量 $k_{\perp} = k_0 \cos \theta_r$ 是一個虛數，使得折射光波以逐漸消失式光波 (evanescent wave) 形式存在。也就是說，折射光波強度會隨離表面越遠而越減弱。其侵入光折射區域的深度為

$$l_0 = \left(\frac{4\pi}{\lambda_0} \sqrt{\epsilon_s \sin^2 \theta_i - \epsilon_v} \right)^{-1} \quad (8)$$

因此，除非 $\theta_i = \theta_0$ ，否則侵入深度約為幾個波長。圖 10 為利用內全反射技術所測得氫化 Si(111) 表面的紅外光吸收光譜⁽¹⁴⁾。其中 A 振動式是來自平台 (terrace) 上 SiH 的伸張振動。由於此樣品偏離 $\langle 111 \rangle$ 方向有 9° ，會形成表面階梯，而在階梯邊緣產生其他振動式 (C_1 、 C_2 、 C_3 及 B_1)。因為 SiH_B 伸張振動式幾乎平行於表面，唯有使用 s 偏振光始能測得。而其他振動式皆幾乎垂直於表面，唯有使用 p 偏振光始能測得。

四、表面拉曼散射光譜技術

當分子與光波作用時，有一部分的光波會被以非彈性碰撞方式所散射。其中最重要的貢獻就是激發分子振動所產生的拉曼散射。一般而言，散射光是由光誘發的偶極量 (induced dipole moment) 來產生：

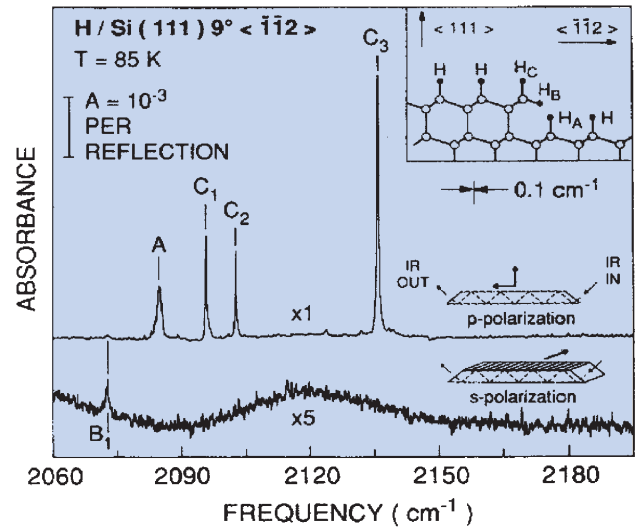


圖 10. 利用內全反射技術所測得氫化 Si(111) 表面的紅外光吸收光譜。圖中也顯示多次內全反射的光路。

$$\mu = \tilde{\alpha} \cdot E \quad (9)$$

其中 $\tilde{\alpha}$ 是分子偏振度 (molecular polarizability)，而光波電場為 $E = E_0 \cos(\omega_0 t)$ ， $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ 為光波頻率。而分子偏振度受到振動的影響會有週期性的變化

$$\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}_0 + \tilde{\alpha}_0 \cos(\omega_1 t) \quad (10)$$

其中 $\omega_1 = 2\pi\nu_1$ 為振動頻率。因此，分子誘發偶極向量為

$$\begin{aligned} \mu &= \tilde{\alpha}_0 \cdot E_0 [1 + \cos(\omega_1 t)] \cos(\omega_0 t) \\ &= \tilde{\alpha}_0 \cdot E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \tilde{\alpha}_0 \cdot E_0 \cos[(\omega_0 + \omega_1)t] \\ &\quad + \frac{1}{2} \tilde{\alpha}_0 \cdot E_0 \cos[(\omega_0 - \omega_1)t] \end{aligned} \quad (11)$$

第一項為 Rayleigh 散射，第二項為 anti-Stokes 拉曼散射，第三項為 Stokes 拉曼散射。

表面拉曼散射的訊號為

$$I_R = \rho \cdot P \cdot (\partial \sigma / \partial \Omega) \Omega \quad (12)$$

其中 ρ 是吸附分子的表面密度， P 是雷射激發功

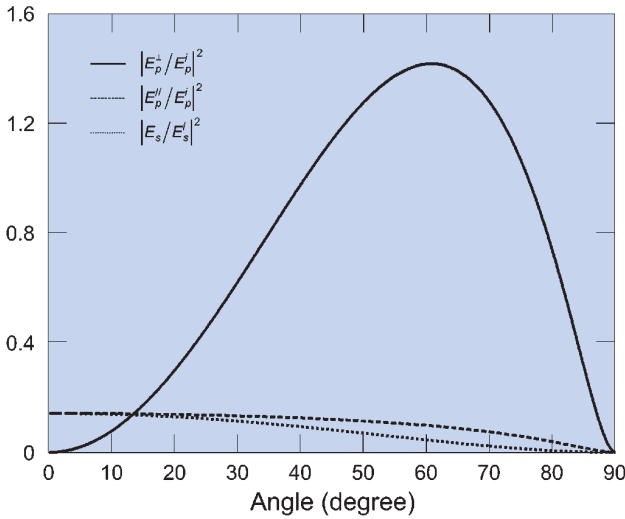


圖 11. 在矽表面，波長為 0.5 微米 (μm)， $|E_s/E_s^i|^2$ 、 $|E_p''/E_p^i|^2$ 和 $|E_p^\perp/E_p^i|^2$ 隨入射角度的變化情形。

率， $\partial\sigma/\partial\Omega$ 是微差拉曼散射截面積 (differential Raman scattering cross section)，是 Ω 收集散射光的固體角 (solid angle)。以此可估算出表面拉曼散射訊號約每秒 250 個光子。這是一個很小的訊號。基本上，有下列四種方法來增加訊號。

1. 藉由造成表面粗糙可以增加表面積，進而可以增加訊號約 10^1 至 10^3 倍之多。
2. 增加雷射激發功率可以增加訊號。不過其上限是決定在分子脫離 (desorption) 與表面破壞。與此相關的是藉由電磁共振效應 (electromagnetic resonance effect) 來增加表面的電場強度。這叫做表面加強型拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS)。
3. 調動激發雷射波長至吸附分子的電子能階，將可增加拉曼散射截面積。這叫做共振式拉曼散射 (resonance Raman scattering)。
4. 增強光偵測器的靈敏度。如使用光子計數偵測器 (photon-counting detectors) 或低溫下的電荷耦合照相機 (charge-coupled camera)。

接下來，我們將敘述表面的電磁現象。如上節所述，表面的電場強度與入射光波的偏振方向、基材的介電常數及入射角度有關。結論是在反射性表面上，當入射光波為 p 偏振方向且入射角度接近 90° 時，表面的電場強度最大。圖 11 顯示在矽表

面 $|E_s/E_s^i|^2$ 、 $|E_p''/E_p^i|^2$ 和 $|E_p^\perp/E_p^i|^2$ 隨入射角度的變化情形。因此，對於矽表面而言，最理想的架構為入射角度是 60° ，且偏振方向是 p 。如此，表面的電場強度最大，而所產生的拉曼散射訊號也最大。在另一方面，所收集的散射光可以視為由表面的振盪偶極所發射出。這又可以分為三種情況 (圖 12)⁽¹⁵⁾。第一種情況是偶極垂直於表面而僅收集 p 偏振方向的散射光，則收集的散射光為直接由偶極所發射的光波與經表面反射至同方向的光波之總合。因此，

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_I &= (E_d^z + E_r^z)\mathbf{z} + (E_d^y + E_r^y)\mathbf{y} \\ &= E_e \sin\theta_e(1+r_p)\mathbf{z} - E_e \cos\theta_e(1+r_p)\mathbf{y} \end{aligned} \quad (13)$$

其中 d 及 r 代表直接及反射的光束， E_e 是偶極所發射出的電場量， θ_e 是散射光收集角度。所以，

$$(E_I)^2 = E_e^2|1+r_p|^2 \quad (14)$$

第二種情況是偶極平行於表面且與收集方向平行，而僅收集 p 偏振方向的散射光。如此，

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{II} &= (E_d^z - E_r^z)\mathbf{z} + (E_d^y - E_r^y)\mathbf{y} \\ &= E_e \sin\theta_e(-1+r_p)\mathbf{z} + E_e \cos\theta_e(1-r_p)\mathbf{y} \end{aligned} \quad (15)$$

所以，

$$(E_{II})^2 = E_e^2|1-r_p|^2 \quad (16)$$

第三種情況是偶極平行於表面且與收集方向垂直，而僅收集 s 偏振方向的散射光。如此，

$$\mathbf{E}_{III} = E_e(1+r_s)\mathbf{x} \quad (17)$$

所以，

$$(E_{III})^2 = E_e^2|1+r_s|^2 \quad (18)$$

就如同之前的入射表面電場， $(E_I)^2$ 在 $\theta_e = 90^\circ$ 時最大。當收集的固體角很大時，以上的分析並不精

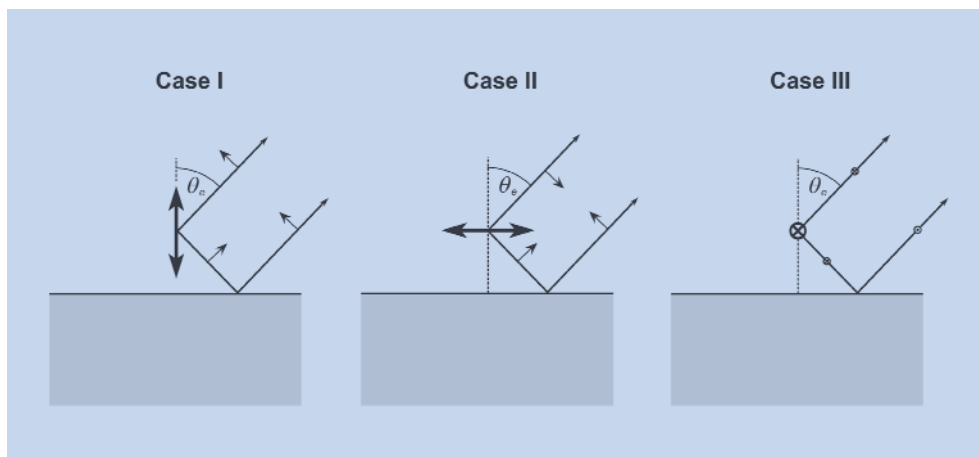


圖 12. 表面的振盪偶極及所發射出散射光的三種情況。

確。數值計算分析後，可以得到在 $\theta_s = 60^\circ$ 時，矽表面的偶極所發射出的 $(E_t)^2$ 最大。由以上的討論可知，對於垂直於表面的振動偶極，進行表面拉曼散射的最理想裝置為雷射入射角度是 60° ，且其偏振方向是 p ，而收集光角度為 60° ，且其偏振方向是 p 。圖 13 是根據這個條件所設計的一種光路圖⁽¹⁶⁾。

圖 14 是一個典型的表面拉曼散射光學設置圖⁽¹⁷⁾。氬離子雷射所產生 514.5 nm 的光束先經過一個雷射線濾光鏡片 (laser-line filter) 來去除多餘的電漿發射譜線 (plasma emission lines)，以免這些譜線會影響所觀察到的拉曼光譜。之後再經過一個半波片 (half-wave plate) 來旋轉雷射光的偏振方向。最

後再經由一個柱狀聚焦鏡來將雷射光束在樣品上聚焦成線狀。由於光譜儀的入口為一狹縫，如此可以增加雷射照射面積。而所收集的散射光通過一個長波長通過的濾光鏡片 (long-pass filter) 來去除 Rayleigh 散射光。然後再送入光譜儀中，由一個低溫 CCD 照相機來偵測光譜訊號。由於 CCD 照相機具有同時偵測多波長的能力，可以減少測量完整光譜的時間。因為由表面吸附分子所產生之拉曼光譜訊號極小，CCD 照相機必須長時間累積訊號。但是無可避免的宇宙射線會在 CCD 照相機上產生比拉曼光譜訊號大很多的訊號，所以必須將多次短時間曝光累加來避免宇宙射線的問題。

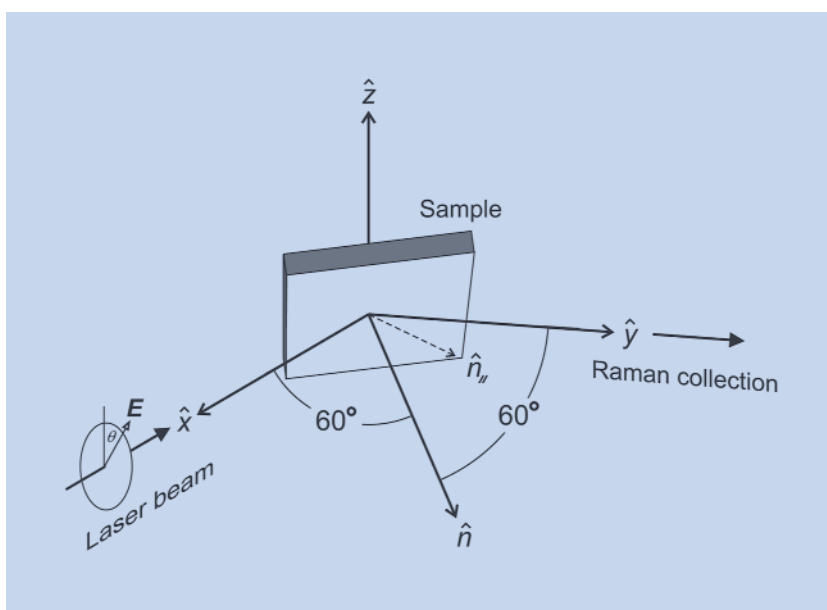


圖 13. 雷射入射角度是 60° ，而收集光角度為 60° 的表面拉曼散射光路圖。 \hat{n} 是垂直於樣品表面的方向，而 $\hat{n}_{||}$ 是 \hat{n} 在 xy 平面上投影的分量。

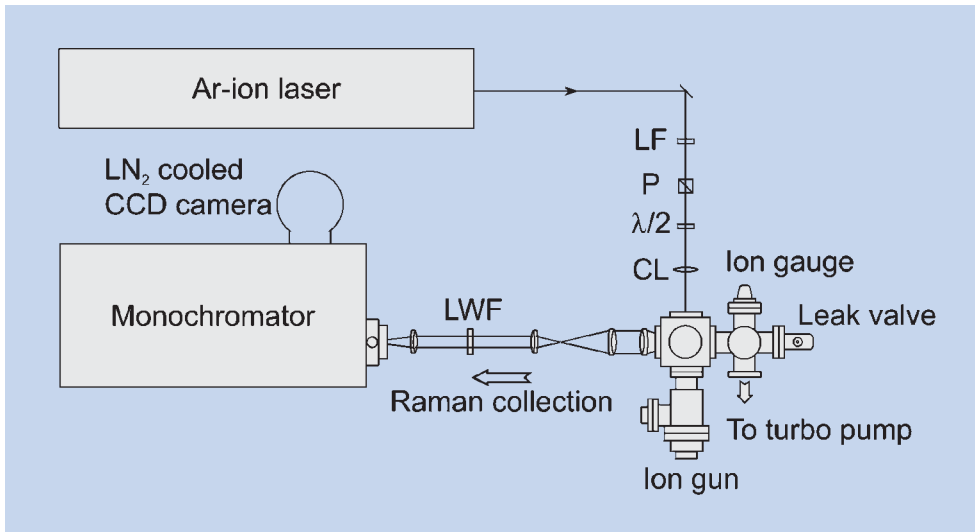


圖 14. 表面拉曼散射光譜光學配置圖。LF：雷射線濾光鏡片；P：偏振片； $\lambda/2$ ：半波片；CL：柱狀聚焦鏡；LWF：長波長通過的濾光鏡片。

圖 15 是以上述實驗架構所測得氫化 Ge(111) 表面的 GeH 振動光譜⁽¹⁶⁾。值得注意的是不同的表面處理程序會產生線寬不同的拉曼光譜。線寬越小，代表表面越平滑。圖 16 是 GeH 振動光譜訊號隨在轉動入射光的偏振方向下的變化情形。 0° 是指入射光偏振方向與表面互相垂直，而實線為根據電磁學所推導出公式的逼近結果。由此可知，GeH 是與表面互相垂直。由此例可知，拉曼光譜技術亦能用來決定表面吸附分子的方位。

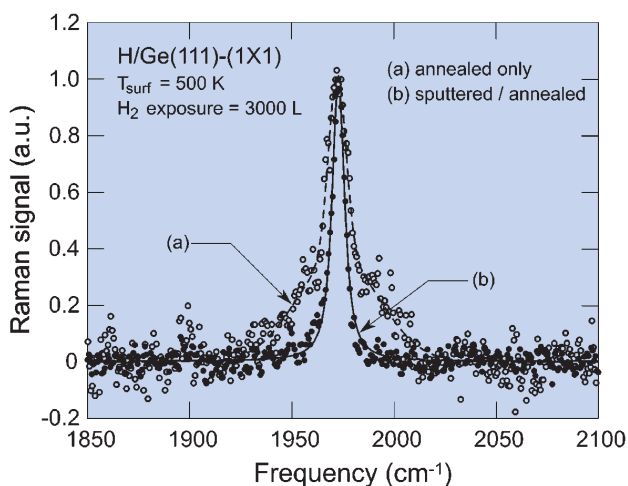


圖 15. 以表面拉曼散射光譜技術所測得之氫化 Ge(111) 表面的 GeH 振動光譜。值得注意的是不同的表面處理程序會產生線寬不同的拉曼光譜。

在前面我們曾經敘述過，若入射雷射波長與表面電漿 (surface plasmon) 產生共振，則可以增強表面的電場強度而使得拉曼散射截面積增大。這種表面加強型拉曼散射 (SERS)^(18,19) 的基本觀察結果可簡述如下：

1. SERS 效應只發生在幾種金屬表面 (如銀、銅、金、鋰、鉑、鉀及鈉)。
2. 表面的細微粗糙 (10 - 100 nm) 是必要條件。
3. 這是一種長距離 (long-ranged) 的加強效應。
4. 拉曼訊號與激發雷射波長的關係無法以非共振式拉曼散射 (nonresonant Raman scattering) 原理來解釋。
5. 拉曼訊號隨著振動頻率的增加而降低。
6. 拉曼訊號並沒有偏振方向性 (depolarized)。
7. 吸附在最接近表面的分子振動光譜與其他層分子振動光譜有著明顯的不同。
8. 不再受拉曼選擇律 (selection rule) 的限制。
9. 振動光譜及其與激發波長的關係在電解溶液下的電壓有關。
10. 造成 SERS 效應的粗糙金屬表面常有連續性的電子吸收光譜。

經過約四分之一世紀來的發展，目前一般以兩個機制來解釋這個效應：電磁加強及化學加強效應。前者是指在雷射光的照射下，粗糙表面會形成局部的表面電漿子。譬如，一個半徑小於 $1/50$ 波長的金屬圓顆粒會在光波作用下形成一個偶極電

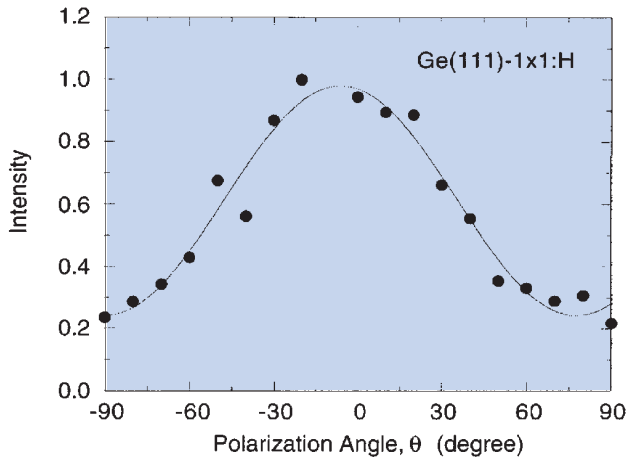


圖 16. GeH 拉曼散射光譜訊號隨在轉動入射光的偏振方向下的變化情形。0° 是指入射光偏振方向與表面互相垂直。

場。而這一個偶極量為

$$\mu = \frac{\epsilon_1(\omega_L) - \epsilon_2}{\epsilon_1(\omega_L) + 2\epsilon_2} r^3 \mathbf{E}_L \quad (19)$$

其中， ϵ_1 是這顆粒的介電常數， ϵ_2 是周圍介質的介電常數， r 是其半徑，而 \mathbf{E}_L 是入射雷射光電場。因此，當 $\text{Re}\epsilon_1(\omega_L) = -2\epsilon_2$ 時，將大大增加這個顆粒表面由偶極所引發的電場。這將使吸附在其表面的分子由於很大的激發電場而產生很大的拉曼訊號。另一方面，所產生的拉曼散射光波也可以共振性激發這顆粒的偶極子而成為發射拉曼訊號的天線。因此，這顆粒約會產生四次方的電場加強效果。精確的加強率為

$$G = \left[\frac{\epsilon_1(\omega_L) - \epsilon_2}{\epsilon_1(\omega_L) + 2\epsilon_2} \right]^2 \left[\frac{\epsilon_1(\omega_S) - \epsilon_2}{\epsilon_1(\omega_S) + 2\epsilon_2} \right] \left(\frac{r_0}{r+d} \right)^{12} \quad (20)$$

其中 ω_S 是 Stokes 拉曼散射頻率。 d 是吸附分子與圓顆粒表面之距離。在共振條件下 ($\text{Re}\epsilon_1 = -2\epsilon_2$)， G 與 $(\text{Im}\epsilon_1)^{-4}$ 成正比。因此，高反射率之金屬具較好的加強效果。從 G 與 d 之間的關係，可知其加強作用具長距離性 (long-ranged)。而由於表面電漿子的共振作用，而使得 G 與入射雷射頻率的關係離開 ω^4 的關係。這種機制會產生 10^{11} 至 10^{13} 倍的

加強效果。第二種機制是化學性加強效應。在很多情況下，分子吸附在金屬表面會形成新的電子能階，使得雷射光波會與這一新能階產生共振現象。電子移轉能階 (charge transfer states) 被指出會是這些新產生的能階。圖 17 是吸附在金屬表面的能階圖。簡單而言，由於金屬與分子之間的電荷轉移而移動吸附分子的某一個能階位置，並使其變寬。如此，當激發雷射的光子與此一吸附複合體作用時，將會產生由金屬的費米能階 (Fermi level) 至吸附分子的未佔領新能階的躍遷 (c)，或由填滿的吸附分子的能階躍遷至費米能階 (b)。而此一新能階的位置會受到外加電場的影響。這一種機制會產生 10 至 100 倍的加強效果。目前利用表面加強型拉曼散射效應，甚至能觀察到單一分子的拉曼光譜。圖 18 是單一 rhodamine 6G 染料分子吸附在銀奈米顆粒的拉曼光譜圖⁽²⁰⁾。

五、表面和頻光譜技術

表面和頻光譜技術是一種二次非線性光譜技術⁽²¹⁻²³⁾。因此要想一窺究竟，就得先瞭解介面及表面的二次非線性光學效應。所謂二次非線性光學效應

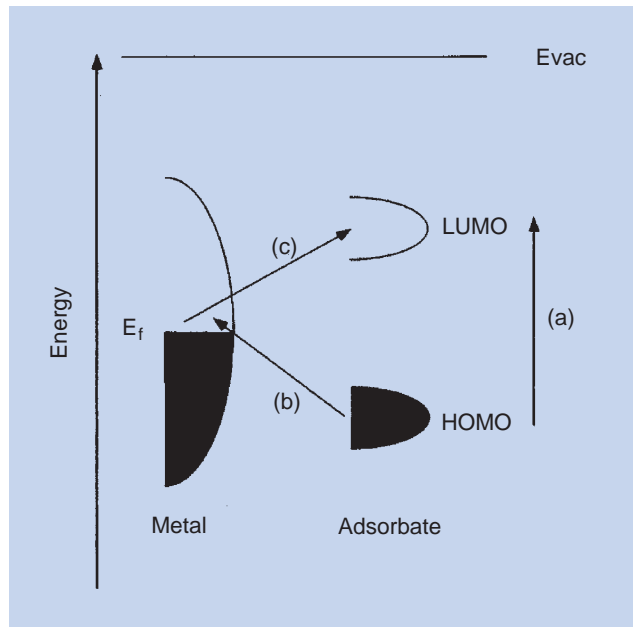


圖 17. 吸附在金屬表面的能階圖。 E_f 是費米能階 (Fermi level)。

是指介質受到強烈光波作用所誘發之偏振度 (induced polarization) 產生與光波電場的平方成正比的項 (也就是說, $P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2$)。若光波電場僅有單個頻率, 則可誘發出具二倍頻的二次誘發偏振度, 而產生二倍頻光波。若光波電場具有兩個頻率, 其二次誘發偏振度就包含 $P^{(2)}(\Omega = \omega_1 + \omega_2) = \chi^{(2)}(\Omega; \omega_1, \omega_2) E(\omega_1) E(\omega_2)$ 。其中 $\chi^{(2)}$ 是所相對應的二次非線性光學係數, 且其為二階張量 (2nd rank tensor)。因此, 此一誘發偏振度就可在動量守恆的方向 ($\hbar\mathbf{k}_{sf} = \hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_2$) 上, 產生和頻光波。此一和頻方向又稱為相位匹配 (phase matching) 方向。當介質具有中心對稱性 (center symmetry) 時, 其 $\chi^{(2)}$ 亦具中心對稱性。若此一介質的二次非線性光學效應主要來自電偶極 (electric dipole) 的貢獻, 則其 $\chi^{(2)}$ 近乎零。祇有在介面或表面上, 其對稱性被破壞, 才能使得二次非線性光學係數不為零。因此, 造成二次非線性光學效應具有介面及表面的敏感度, 而很適合研究介面及表面的特性。以下的探討, 假設除介面或表面外其它介質區域皆具有中心對稱性。

對於我們所關心在介面及表面的三層模型而言, 中間的吸附層是產生二次非線性光學效應的主要來源。圖 19 是表面和頻光譜技術的光路關係圖。藉由電磁學中的 Maxwell 方程式可以推導出和頻光波訊號:

$$I(\Omega) = \frac{8\pi^3\Omega^2 \sec^2 \theta(\Omega)}{c^3 [\epsilon_V(\Omega)\epsilon_V(\omega_1)\epsilon_V(\omega_2)]^{1/2}} \times \left| \mathbf{e}(\Omega) \cdot \tilde{\chi}_s^{(2)} : \mathbf{e}(\omega_1)\mathbf{e}(\omega_2) \right|^2 I(\omega_1)I(\omega_2) \quad (21)$$

其中 $\chi_s^{(2)}$ 是吸附層的二次非線性光學係數; $\mathbf{e}(\Omega)$ 、 $\mathbf{e}(\omega_1)$ 及 $\mathbf{e}(\omega_2)$ 分別是相對光波電場的單位向量。而 $\chi_s^{(2)}$ 會在 ω_1 、 ω_2 及 Ω 頻率上呈現共振現象。一般而言, $\chi_s^{(2)}$ 可表示為

$$\chi_s^{(2)} = \chi_{s,NR}^{(2)} + \sum_q \frac{A_q}{\omega - \omega_q + i\Gamma_q} \quad (22)$$

其中 $\chi_{s,NR}^{(2)}$ 是非共振項, A_q 、 ω_q 及 Γ_q 分別是第 q 個

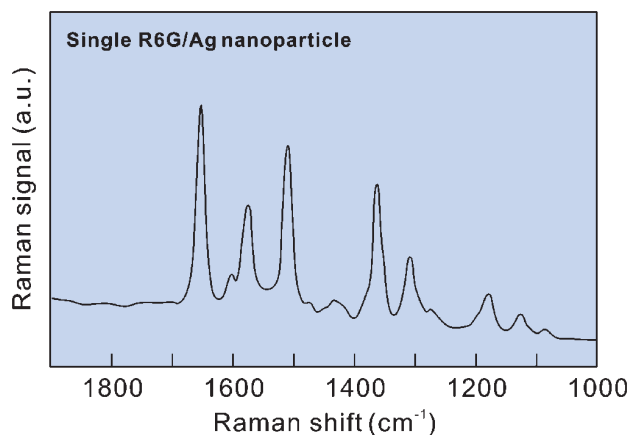


圖 18. 單一 rhodamine 6G 染料分子吸附在銀奈米顆粒的拉曼光譜圖。

共振項的強度、頻率及衰退係數。因此, 藉由掃描在 ω_q 附近的光波波長, 可以得到共振所產生的光譜訊號。然而由於共振項與非共振項的干涉現象, 以表面和頻光譜技術所獲得之光譜並不能直接與上述兩種技術所得之光譜直接對應比較。

當然表面吸附分子的結構對稱性會反應在 $\chi_s^{(2)}$ 的對稱性上。因此, 可以配合不同的偏振光組合來求得 $\chi_s^{(2)}$ 的對稱性, 而進一步推論出吸附分子在表面的排列方式。並且, 吸附分子的電子及振動能階躍遷將直接反應在 $\chi_s^{(2)}$ 的共振行為上。對於吸附分子層而言, $\chi_s^{(2)}$ 在紅外線範圍的共振常對應吸附分子振動式的激發。若能事先得知這些振動式在 $\chi_s^{(2)}$ 上的貢獻, 則可以進一步藉由其對稱性來獲知吸附分子在表面上之方位。如前所述, 和頻光譜技術乃是結合紅外線光波的吸收及可見光光波所激發產生的 anti-Stokes 拉曼散射。因此, A_q 包含振動偶極 (transition dipole, $\partial\mu/\partial Q$) 與動態偶極偏振度 (dynamic polarizability, $\partial\alpha/\partial Q$)。其中 μ 是分子偶極, α 是分子偏振度, Q 代表振動位移量。因此, 和頻光譜技術所測得之振動式必須是同時能夠產生紅外線吸收及拉曼散射 (infrared- and Raman-active)。由於分子吸附在表面會降低其對稱性, 而大大增加滿足這個條件的機會。使得表面和頻光譜技術成為一個很有效且能被廣泛使用的表面振動光譜技術。

圖 20 展示一個典型表面和頻光譜技術的光學配置圖。兩道脈衝雷射光束 (一個在可見光, 一個

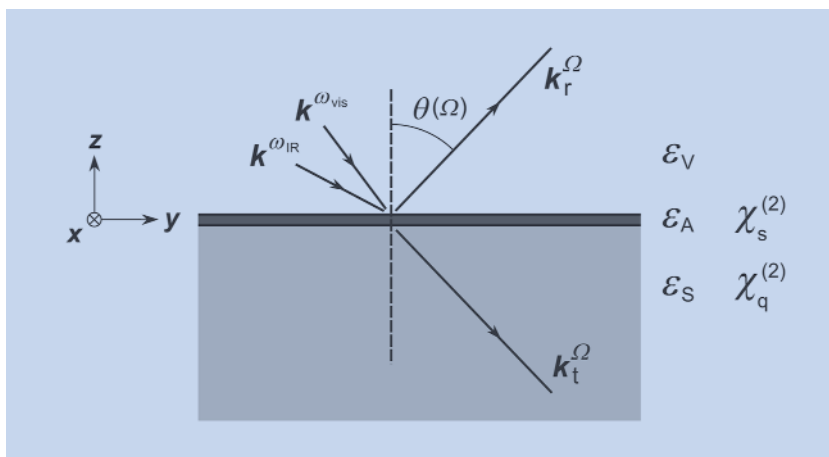


圖 19. 表面和頻光譜技術的光路關係圖。

在紅外線) 各別經過一個偏振旋轉元件 (半波片或雙 Fresnel 稜鏡) 來選擇不同的入射光偏振方向組合。然後再經過聚焦鏡而重疊在樣品表面上。而一個光圈在相位匹配方向上來選取和頻訊號；可以用一個偏振分析元件來選取所要偵測的偏振方向；利用波長選取裝置 (如濾光鏡片或單光儀) 來選取和頻波長上的訊號。最後再由高靈敏度的光偵測器 (如光子倍增管或 CCD 照相機) 來測量和頻訊號。一般而言, $\chi_s^{(2)}$ 大約為 10^{-15} esu。若以一個十微微秒 (10^{-11} s) 及能量為 100 微焦耳 (10^{-4} J) 的雷射脈衝來聚焦在 10^{-3} 平方公分的表面積上, 則可以得到約 10^4 個光子的和頻訊號。這應該不難用以上的光偵測器來觀察到。利用光波助變效應 (optical parametric effect) 來產生可調波長的紅外線脈衝式光源, 為現今最常用來進行和頻光譜實驗。筆者曾在本雜誌上介紹過光波助變技術的發展及現況⁽²⁴⁾, 有興趣的讀者可以參閱。接下來, 筆者將申述一下在進行和頻光譜實驗時, 所需注意的事項。

1. 訊號增強

測量到的和頻訊號可以由改寫上述的公式 (21) 來獲得：

$$S(\Omega) = \frac{8\pi^3 \Omega^2 \sec^2 \theta(\Omega)}{\hbar c^3 [\epsilon_V(\Omega) \epsilon_V(\omega_1) \epsilon_V(\omega_2)]^{1/2}} \quad (23)$$

$$\times \frac{P_{AV}(\omega_1) P_{AV}(\omega_2)}{\tau_p R_{rep} A_S} \left| \mathbf{e}(\Omega) \cdot \tilde{\chi}_S^{(2)} : \mathbf{e}(\omega_1) \mathbf{e}(\omega_2) \right|^2$$

其中 τ_p 與 R_{rep} 分別是雷射脈衝寬度與其重覆頻率, 是雷射光照射面積, A_S 而 $P_{AV}(\omega_i)$ 是雷射的平均功率。從這個公式可知, 增加雷射脈衝能量 (P_{AV}/R_{rep})、減短脈衝寬度與照射面積, 可以增強和頻訊號。但是, 在高雷射能量密度的照射下, 樣品常常會產生破壞, 而其破壞臨界點與雷射的瞬間功率密度與平均功率密度都有關係。因此, 在選取雷射脈衝能量與照射面積時, 必須要注意到是否在其既有的脈衝寬度與重覆頻率下, 會造成單脈衝瞬間式雷射破壞或是多脈衝累積式雷射破壞。筆者亦曾在本雜誌上介紹過雷射破壞⁽²⁵⁾, 有興趣的讀者可以參閱之。另一方面, 即使在未造成雷射破壞前, 由於樣品對雷射光的吸收 (可見光或紅外線), 亦可以造成樣品局部累積式溫度提升效應, 而改變表面分子的結構, 嚴重影響所觀察到的光譜特性。這熱效應尤以樣品為軟凝體 (soft matters、如液體及液晶) 時, 最為明顯。

2. 訊號偵測

一般而言, $\chi_s^{(2)}$ 極小。因此在偵測表面和頻訊號時, 必須注意下列事情。由於振動光譜所相對的波長在紅外線範圍 ($\lambda_{IR} \sim 10 \lambda_{VIS}$), 致使和頻訊號波長很接近可見光的雷射波長 ($\lambda_{SFG} \sim \lambda_{VIS}$), 並且其方向也很接近可見光的雷射光束方向。因此在使用光圈來選取和頻訊號時, 要特別小心。再者, 樣品表面通常無法非常平滑, 因而常在和頻訊號方向上有很大的可見光雷射的散射光。因此, 利用高效率的

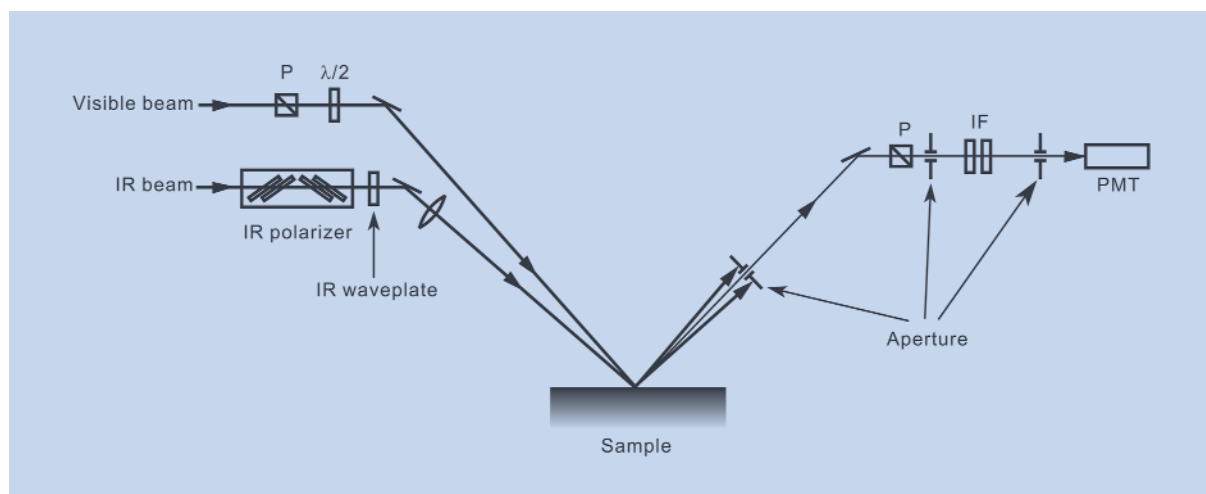


圖 20. 典型表面和頻光譜技術的光學配置圖。IF 是濾光鏡片；P 是偏振片； $\lambda/2$ 是半波片。

波長選取裝置非常重要。重點是讓和頻光波的穿透率 (T_{SF}) 越大越好，而在可見光波長的雷射光穿透率 (T_{vis}) 越小越好。通常若 T_{SF}/T_{vis} 能達到 10^6 以上，就能有效地去除雷射的散射光。最後，由於利用光波助變技術需要高能量的雷射脈衝來有效地產生紅外線光源，通常使用低重覆頻率的脈衝雷射。因此，常使用截取積分器 (gated integrator) 來處理偵測到的和頻訊號。

3. 訊號歸一化 (Normalization) 及校準

由於低重覆頻率 (< 100 Hz) 脈衝雷射的能量穩定度較差 ($\geq 5\%$)，使得經由光波助變技術所產生之紅外線光源的能量穩定度更差 ($\geq 10\%$)。並且，紅外線光源的脈衝能量會隨輸出波長而變化。所以，將光源的脈衝能量變化因素去除，對於得到有意義的表面振動光譜是很重要的。最常用的方法是在另一個非線性光學晶體上，利用同樣的可見光及紅外線光源來同時產生一個參考的和頻訊號。然後將從吸附分子所產生的和頻訊號除以這個參考訊號，而得到歸一化的結果。同時利用這個歸一化訊號，以及配合非線性光學晶體已知的非線性光學係數與不同的偏振組合方式，可以得到 $\chi_s^{(2)}$ 不同分量的絕對值。更有甚者，若轉動光源的偏振方向，所產生的和頻訊號會在 $\chi_s^{(2)}$ 不同分量的線性組合上變換，而產生和頻訊號上建設性與破壞性干涉。由此，可以

得到 $\chi_s^{(2)}$ 不同分量間的相對符號關係。這對於推論出吸附分子的方位有莫大的助益。

4. 表面敏感度

二次非線性光學效應的表面敏感度乃來自於表面並不具有中心對稱性。也就是說，凡中心對稱性被破壞之處皆有可能產生訊號。所以，就二次非線性光學效應而言，「表面」是指中心對稱性被破壞的區域，而非結構上真正的表面。在共價性固體 (covalent solids) 表面區域，經常有好幾層原子都受到表面結構重整 (surface reconstruction) 的影響而移位。所以，這一區域的中心對稱性也被破壞。在帶極性的液體表面，常會在表面因為分子規則性排列而形成偶極電場。此一偶極電場會使表面下的液體分子及表面上的氣態分子的排列及運動受到影響，而擴大中心對稱性被破壞的區域。半導體表面常會因電子或電洞的不均勻分佈，而產生一個隨深度變化的電場，而造成實質上的中心對稱性被破壞。最後，若基材會吸收光源，亦會在表面產生溫度或電子 (洞) 的不均勻分佈。由此可知，當我們在解釋所觀察到的表面和頻光譜時，必須對於所謂「表面」小心認定。

下面以兩個例子來說明表面和頻光譜技術的功能。圖 21 為利用此項技術在氫化 Si(111) 表面所得到的振動光譜⁽²⁶⁾。此光譜可以和其它兩種技術所得

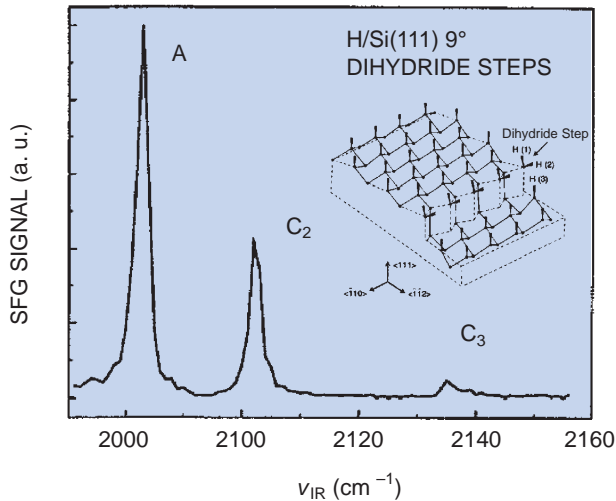


圖 21. 利用表面和頻光譜技術的功能所得到在氫化 Si(111) 表面的振動光譜。

到的光譜相對應 (圖 10)。由於樣品的斜切角度不同，其中 C_1 振動式並未觀察到。尤其甚者，可以利用超短雷射脈衝來進行時析測量。筆者亦曾在本雜誌上介紹過⁽¹³⁾，有興趣的讀者可以參閱之。另一個例子是利用此項技術來研究高分子表面被摩擦後的表面振動光譜。在製作液晶顯示面板時，有一個重要步驟是利用單方向摩擦後所形成有序排列的高分子表面，來使得之後所吸附的液晶分子排列具有方向性。這一個步驟決定液晶顯示面板的亮暗對比及切換速率⁽²⁷⁾。因此，利用表面光譜技術來瞭解摩擦後的高分子表面的分子排列情形，對於建立摩擦機制的模型與尋找更佳造成高分子表面有序排列的新方法，有莫大的助益。圖 22 顯示單方向摩擦 PVA (polyvinyl alcohol) 表面後，以三個偏振組合方式 (*ssp*、*sps* 及 *ppp*) 所得到的表面和頻光譜⁽²⁸⁾。其中偏振組合方式 (*sps*) 是指和頻光波為 *s* 偏振方向，可見光光波為 *p* 偏振方向，而紅外線光波為 *s* 偏振方向。其它依此類推。 γ 是摩擦方向與入射面的夾角，從中可以看出三個振動式 (2882、2907 及 2940 cm^{-1})。第一個是 CH 的伸張振動式，而其它兩個是 CH_2 的對稱性及反對稱性伸張振動式。因為 CH_2 的對稱性伸張振動式訊號在 (*ssp*) 偏振組合下遠大於在 (*sps*) 偏振組合下的訊號，可知 CH_2 的對稱軸幾乎垂直於表面。另一方面， CH_2 的反對稱

性伸張振動式訊號在 (*sps*) 偏振組合下， $\gamma = 0^\circ$ 時的訊號最大，而 $\gamma = 90^\circ$ 時的訊號最小。由於反對稱性伸張振動式的偶極方向平行於 CH_2 的分子面而與其對稱軸垂直，以上訊號反應出 CH_2 的分子面一定與摩擦方向垂直。也就是說，PVA 表面在摩擦後，其分子鏈如圖 23 所示的排列方式。

六、結論

以上筆者介紹了表面振動光譜的基本特性，以及三種光學性表面振動光譜技術，並分別敘述了一些實例來說明其功能。在此，筆者進一步比較這三種技術的優缺點 (表 1)。紅外光吸收光譜技術的光譜解析度很好 ($\geq 0.01 \text{ cm}^{-1}$)，其光譜的解釋最直接。且其儀器設置較簡單，為目前花費最少，最被廣泛使用的光學性表面振動光譜技術。但是卻有以下的幾個缺點。由於紅外線光源常是熱源所產生的黑體輻射，其焦點的面積較大 (0.01 cm^2)。技術本身並不具備表面敏感度，因此使用時，光波路徑 (基材或真空) 上的吸收光譜必須不與表面振動光譜相重疊。另外，當測量微弱訊號時，常必須採用較複雜的多次通過內全反射方式來增強訊號，或

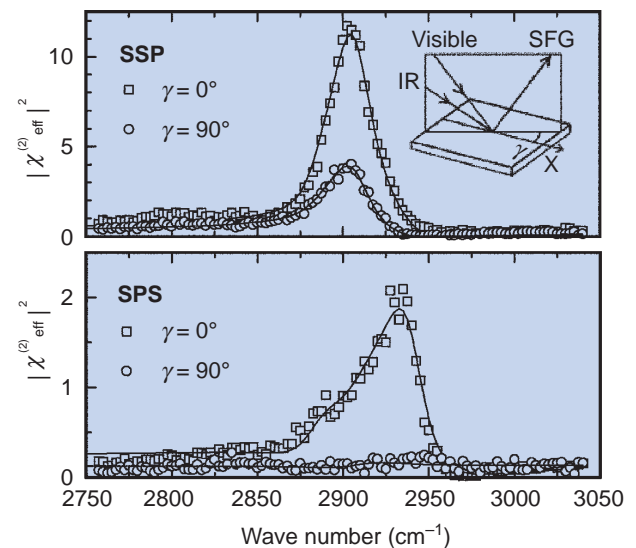


圖 22. 單方向摩擦 PVA (polyvinyl alcohol) 表面後，以三個偏振組合方式 (*ssp*、*sps* 及 *ppp*) 所得到的表面和頻光譜。是摩擦方向與入射面的夾角。

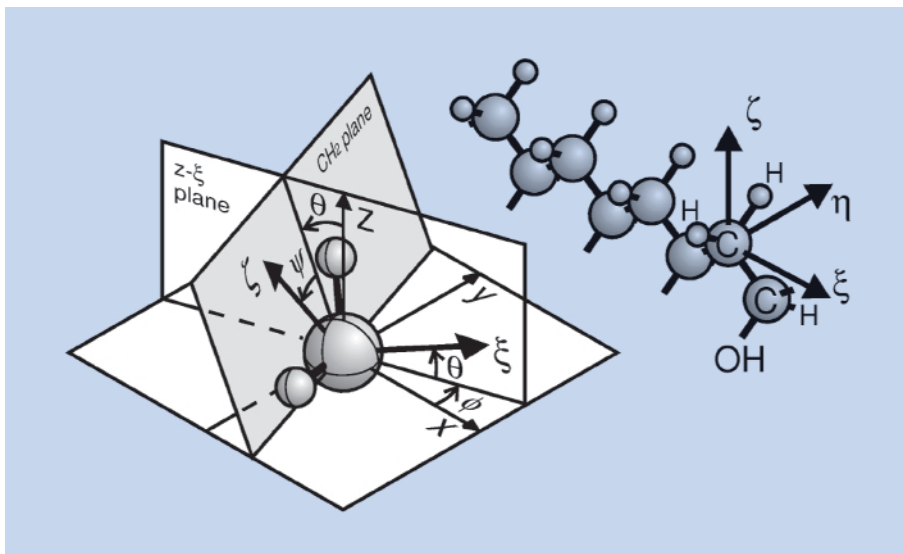


圖 23. PVA 分子鏈在單方向摩擦後在表面的排列方式。

者必須慎取參考光譜 (reference scan) 來降低雜訊。拉曼散射光譜技術亦能達到與紅外光吸收光譜技術相當的光譜解析度。其原理簡單，設置簡易，解釋直接。並且，其雷射激發面積可達到 10^{-8} cm^2 ，可進行極小面積的探測。然而，它的訊號微弱，因此並沒有被廣泛使用。這個缺點卻可藉由表面加強型拉曼散射來彌補。如今，更成功地示範出具有單分子拉曼光譜的偵測能力，為目前最有開發遠景的技術。由於表面和頻光譜技術為二次非線性光譜技術，它是唯一具有表面敏感度的技術，但其訊號極微弱，而脈衝雷射的發展卻使得其訊號達到可偵測的範圍。其空間上的解析度就如同拉曼光譜技術一般。亦可以配合超短脈衝雷射來進行時析實驗，而得到表面快速的動態行為 ($\geq 10^{-13} \text{ s}$)。但是卻有下列幾個缺點。其光譜解析度為三種光譜技術中最差者 ($\geq 1 \text{ cm}^{-1}$)。由於引用脈衝雷射，容易造成樣品本身的破壞。二次非線性光譜技術也使得光譜解釋較複雜。希望本文能對國內研究表面課題的工作者提供一些有關表面振動光譜技術的知識。

參考文獻

1. *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces*, edited by J. T. Yates, Jr. and T. E. Madey, New York: Plenum Press (1987).
2. *Spectroscopy of Surfaces*, edited by R. J. H. Clark and R. E. Hester, John Wiley & Sons, Chichester (1988).
3. M. W. Urban, *Vibrational Spectroscopy of Molecules and*

Macromolecules on Surfaces, New York: John Wiley & Sons (1993).

4. W. Suëtaka, *Surface Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, New York: Plenum Press (1995).
5. H. Ueba, *Photonic Probes of Surfaces*, edited by P. Halevi, Chap. 6, Amsterdam: Elsevier Science (1995).
6. H. Ueba, *Prog. Surf. Sci.*, **55**, 115 (1997).
7. G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, New York: John Wiley & Sons (1994).
8. D. B. Litvin and T. R. Wike, *Character Tables and Compatibility Relations of the Eighty Layer Groups and Seventeen Plane Groups*, New York: Plenum Press (1991).
9. Y. J. Chabal, *Surf. Sci. Rep.*, **8**, 211 (1988).
10. C.-L. Cheng, J.-C. Lin, H.-C. Chang, and J.-K. Wang, *J. Chem. Phys.*, **105**, 8977 (1996).
11. J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd. edition, Chap. 7, New York: John Wiley & Sons (1999).
12. R. Ryberg, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **54/55**, 65 (1990).
13. 王俊凱, *科儀新知*, **15** (1), 66 (1993).
14. P. Jakob, Y. J. Chabal, K. Raghavachari, and S. B. Christman, *Phys. Rev. B*, **47**, 6839 (1993).

表 1. 三種光學性表面振動光譜技術的優缺點比較一覽表。

	IAS	SRS	SFG
Interpretation	Easy	Easy	Complicated
Setup	Simple	Medium	Complicated
Spectral resolution	$\geq 0.01 \text{ cm}^{-1}$	$\geq 0.01 \text{ cm}^{-1}$	$\geq 1 \text{ cm}^{-1}$
Probing area	0.01 cm^2	$\geq 10^{-8} \text{ cm}^2$	$\geq 10^{-4} \text{ cm}^2$
Surface sensitivity	No	No	Yes

15. A. Campion, *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces*, edited by J. T. Yates, Jr. and T. E. Madey, Chap. 8, New York: Plenum Press (1987).
16. C. Su, C.-S. Tsai, C.-E. Lin, K.-H. Chen, J.-K. Wang, and J.-C. Lin, *Surf. Sci.*, **445**, 139 (2000).
17. J.-K. Wang, C.-S. Tsai, C.-E. Lin, and J.-C. Lin, *J. Chem. Phys.*, **113**, 5041 (2000).
18. W. Suetaka, *Surface Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, Chap. 6, New York: Plenum Press (1995).
19. T. Vo-Dinh, *Photonic Probes of Surfaces*, edited by P. Halevi, Chap. 2, Amsterdam: Elsevier Science (1995).
20. S. Nie and S. R. Emory, *Science*, **275**, 1102 (1997).
21. Y. R. Shen, *Sol. Stat. Commun.*, **108**, 399 (1998), and references therein.
22. T. F. Heinz, *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*, edited by H. E. Ponath and G. I. Stegeman, Chap. 5, Amsterdam: North Holland (1991).
23. G. A. Reider and T. F. Heinz, in *Photonic Probes of Surfaces*, edited by P. Halevi, Chap. 9, Elsevier Science, Amsterdam (1995).
24. 王俊程, 王俊凱, 科儀新知, **22** (6), 68 (2001).
25. 王俊凱, 科儀新知, **17** (6), 4 (1996).
26. K. Kuhnke, M. Morin, P. Jakob, N. J. Levinos, Y. J. Chabal, and A. L. Harris, *J. Chem. Phys.*, **99**, 6114 (1993).
27. J. Stohr and M. G. Samant, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **98/99**, 189 (1999).
28. X. Wei, S.-C. Hong, X. Zhuang, T. Goto, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. E*, **62**, 5160 (2000).