

# 高次ラマン効果を利用した界面選択的なテラヘルツ振動分光

大 西 洋

## Interface-Selective THz Spectroscopy by Using Nonlinear Raman Transitions

Hirosi ONISHI

A Raman-based, nonlinear optical spectroscopy is a promising method of observing low-frequency vibrational modes localized at buried interfaces. The principles of the Raman excitation and interface-selective detection of coherent vibrations are described. Applications to air-liquid, liquid-liquid, air-solid, liquid-solid, and solid-solid interfaces are reviewed.

**Key words:** interfaces, Raman spectroscopy, molecular vibration, coherent phonon

超高真空のなかで発展してきた表面科学は、清浄な固体表面の構造と電子状態を十分に解明してきた。しかし、触媒やガスセンサー（固体-気体界面）・電池や液晶（固体-液体界面）・半導体デバイスや EL 素子（固体-固体界面）・細胞や溶媒抽出（液体-液体界面）に代表されるように、表面界面が機能を発揮する環境は真空ではない。界面をはさむ両側の媒質から物質やエネルギーを受け取り、他の形態に変換して送り返すことが界面機能の本質である。媒質に埋没した界面（buried interfaces）を分子論的に理解することが、新世代の表面界面科学に求められている。

にもかかわらず、埋没界面を原子分子レベルで計測評価する実験手段は限られている。媒質内部まで到達するプローブは透過性にすぐれていなければならず、界面選択的な分析と本質的に相容れないからである。媒質透過性と界面選択性を両立する手段のひとつが、偶数次の非線形光学効果を利用した光学分光である。入射光波長を選択して媒質透過性を確保し、偶数次の光学遷移が反転対称性の破れた場でのみ許容される性質を利用して、界面だけの情報をなう信号光を得る。本稿では、光学次数 4 のラマン過程を利用して低波数領域（振動数 30 THz 以下、波数 1000  $\text{cm}^{-1}$  以下）の振動分光を実現する手段を紹介する。

### 1. 和周波分光法の成功と制約

界面選択的な振動分光法として、Shen ら<sup>1)</sup>が 1987 年に創始した和周波分光法が現在広く利用されている。これは、単色赤外光と単色可視光を照射した界面で発生する和の周波数をもつ光を検出する手法である。発生する和周波光の電場強度は、赤外光電場と可視光電場と 2 次の光学感受率  $\chi^{(2)}$  の積に比例する。赤外光のエネルギーが振動状態遷移に共鳴するとき  $\chi^{(2)}$  が増大するので、単色赤外光の波数を掃引して振動スペクトルを計測する。

和周波分光法の出現によって、気体-液体界面の分子論的理解は格段に進展した<sup>2)</sup>。固体表面に吸着した分子の反応ダイナミクスをピコ秒の時間分解能で計測することができ<sup>3)</sup>、近接場顕微計測も実現した<sup>4)</sup>。最近では、ポリマー<sup>5)</sup>や生体関連材料<sup>6)</sup>などの表面構造解析に応用が広がりつつある。フェムト秒レーザー光を波長変換した広帯域赤外光を入射して広帯域和周波光を発生させ、多素子検出器と組み合わせで波長掃引を不要にするマルチプレックス分光器が信号/雑音比にすぐれた検出方式として定着しつつある<sup>7)</sup>。測定したスペクトルを分子論的に解釈する理論的枠組みも進歩している<sup>8)</sup>。

和周波発生によって振動スペクトルを観測するには、十分な強度の赤外光を界面に照射しなければならない。赤外

光を吸収する媒質に埋没した界面を計測するには、プリズムによる背面入射などの実験的工夫が必要である<sup>9)</sup>。波数  $1000 \text{ cm}^{-1}$  以下の低波数振動を観測するには、自由電子レーザー施設による大強度遠赤外光を要する<sup>10)</sup>。したがって、遠赤外光を強く吸収する媒質（たとえば水溶液）に埋没した界面の低波数振動を観測することは至難である。

振動状態を励起する光学過程を赤外共鳴からラマン共鳴に切り替え、しかも光学次数を偶数に維持することができれば、赤外光を用いない界面振動分光が可能になる。この手法は1997年に、Changら<sup>11)</sup>によってGaAs結晶の格子振動（コヒーレントフォノン）を観測するために開発された。その後、主として真空中においた固体表面を対象とした研究が進展してきた<sup>12)</sup>。筆者らは、気中・液中に埋没した界面の分析手法とすべく研究を進めている。

## 2. 分子振動のラマン励起と界面選択的な検出

### 2.1 光学次数3のラマン分光

超短光パルス（中心波数  $\Omega$ ）を媒質に入射すると、インパルス誘導ラマン過程によって光路上にある物質のラマン活性な分子振動あるいは格子振動モードを励起できる。励起される振動の周期に比べて光パルスの時間幅が狭いので、位相のそろった（コヒーレントな）振動が励起される。20 fsの光パルスであればおよそ  $1000 \text{ cm}^{-1}$  までの振動モードを励起する。

励起パルスから遅延時間  $t_d$  をおいて波数  $\Omega$  のプローブ光パルスを入射する。媒質を透過<sup>13)</sup> あるいは反射<sup>14)</sup> するプローブ光強度は、コヒーレント振動によって変調を受ける。 $t_d$  を変えながら透過光あるいは反射光強度を測定すれば、コヒーレント振動の振幅と位相を時間軸上で観測できる。周波数スペクトルが必要であれば、これをフーリエ変換すればよい。この手法は、3次の時間領域ラマン分光法として溶液<sup>13)</sup> や固体<sup>15)</sup> のコヒーレント振動を計測する手法として確立されている。図1 (a) に示すように、光学遷移は3つの入射電場 ( $\Omega_{\text{high}}$ ,  $\Omega_{\text{low}}$ ,  $\Omega$ ) を含む。 $\Omega_{\text{high}}$  ( $\Omega_{\text{low}}$ ) は広帯域ポンプ光の高波数（低波数）成分をあらわす。光学次数が奇数であるから界面選択性を有しない。

### 2.2 光学次数4のラマン分光

三次ラマン過程に入射光1光子を加えてポンプ-プローブ過程全体の次数を4に調整し、界面選択性を賦与した光学遷移を図1 (b) に示す。実験的には、プローブ光の第二高調波がコヒーレント振動によって強度変調された成分を観測することによって達成できる。実験的には第二高調波強度を遅延時間の関数として計測するために、時間分解第二高調波発生（time-resolved second harmonic generation）

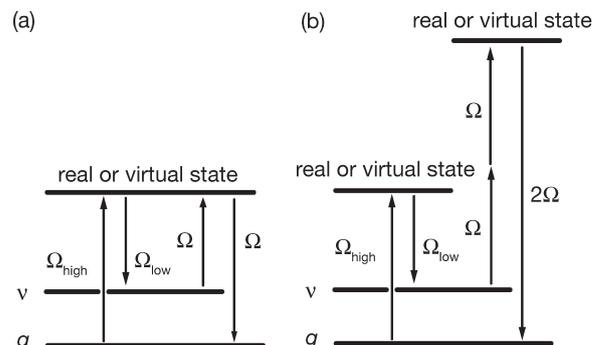


図1 インパルス誘導ラマン過程による分子振動のコヒーレント励起と検出。プローブ光の (a) 基本波で検出する三次ラマン分光法と (b) 第二高調波で検出する四次ラマン分光法。

と称されることが多いが、筆者らは光学次数4のラマン過程にもとづくことを強調して四次ラマン（fourth-order Raman）分光法と表記する。

ポンプ光によって複数の振動モードが同時に励起される場合に、4次の光学遷移による電場強度  $E_{\text{fourth}}$  は

$$E_{\text{fourth}}(t_d, 2\Omega) = \sum_{\nu} A_{\nu} \cos(\omega_{\nu} t_d + \phi_{\nu}) e^{-t_d/T_{\nu}} \quad (1)$$

であらわされる。ここで  $A_{\nu}$ ,  $\omega_{\nu}$ ,  $\phi_{\nu}$ ,  $T_{\nu}$  は、各モードに起因する振幅、振動数、位相、位相緩和時間である。

インパルス誘導ラマン過程による振動励起確率は、共鳴ラマン遷移の場合と同様に、励起光が基底状態から電子励起状態への遷移に共鳴することによって著しく増大する。位相  $\phi_{\nu}$  は電子状態遷移に共鳴したラマン過程においては0または  $\pi/2$ 、非共鳴の場合には  $\pi/2$  または  $3\pi/2$  となることが、三次ラマン分光の経験から類推される。

プローブ光パルスは、4次の電場  $E_{\text{fourth}}$  に加えて2つの第二高調波電場を発生させる。ポンプ光がない場合の電場  $E_0(2\Omega)$  と、ポンプ光励起の影響によって生じ分子振動によって変調されない非振動成分  $E_{\text{non}}(t_d, 2\Omega)$  である。後者の起源は、ポンプ光励起によって電子基底状態にある分子数が減少することにある。位相整合条件を考慮すると、4次電場と2次電場は同一方向に伝搬するゆえ両者は干渉をおこす。検出器が測定する第二高調波強度  $I(t_d, 2\Omega)$  は、

$$\frac{I(t_d, 2\Omega)}{I_0(2\Omega)} = \frac{|E_0(2\Omega) + E_{\text{non}}(t_d, 2\Omega) e^{i\phi} + E_{\text{fourth}}(t_d, 2\Omega) e^{i\phi}|^2}{|E_0(2\Omega)|^2} \quad (2)$$

で与えられる<sup>16)</sup>。ここで  $I_0(2\Omega)$  は、ポンプ光がない場合の第二高調波強度である。 $E_0$  と  $E_{\text{non}}$  は同一の光学過程によって生じる応答であるから、両者の位相差  $\phi$  を0とおいてよい。そこで、二次光学過程による電場を

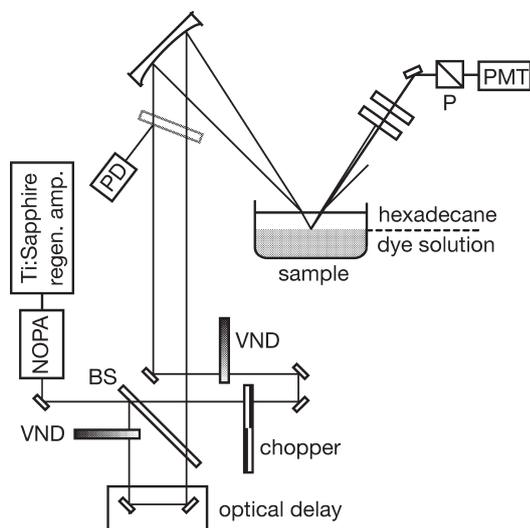


図2 四次ラマン分光器。有機溶媒と水溶液の界面を観測するよう組み立てた例を示す。NOPA：非同軸光パラメトリック増幅器，BS：ビームスプリッター，VND：可変濃度フィルター，PD：フォトダイオード，P：グラティエラープリズム，PMT：光電管。

$$E_{\text{second}}(t_d, 2\Omega) = E_0(2\Omega) + E_{\text{non}}(t_d, 2\Omega) \quad (3)$$

と書く。\$E\_{\text{second}}\$ と \$E\_{\text{fourth}}\$ との位相差 \$\phi\$ は、第二高調波と振動コヒーレンスの位相関係によって定まる。\$E\_{\text{fourth}}\$ が他の成分に比べて十分小さい場合に、式(2)は以下のように簡略化される。

$$E_{\text{fourth}}(t_d, 2\Omega) E_{\text{second}}(t_d, 2\Omega) \propto I(t_d, 2\Omega) - I_{\text{second}}(t_d, 2\Omega) \quad (4)$$

\$I\_{\text{second}}(t\_d, 2\Omega)\$ は \$E\_{\text{second}}\$ に起因する第二高調波の強度であり、実測した第二高調波強度 \$I(t\_d, 2\Omega)\$ の非振動成分として多重指数関数によるフィッティングから定めることができる。したがって、式(4)の右辺は実測値から抽出した第二高調波強度の振動成分である。左辺において \$E\_{\text{fourth}}\$ が \$E\_{\text{second}}\$ と積をつくることに注目されたい。これは \$E\_{\text{fourth}}\$ をヘテロダイン検出することに相当し、たとえ \$E\_{\text{fourth}}\$ が微弱であるとしても \$E\_{\text{second}}\$ が大きければ測定量である第二高調波強度の振動振幅を大きくできる。また、\$E\_{\text{fourth}}\$ は四次遷移をおこす界面化学種の数に比例するから、測定量である第二高調波強度の変動振幅は化学種数に比例する。これは、和周波分光の信号強度が化学種数の2乗に比例することと異なっている。なお、測定する界面に過渡回折格子を生じさせる光学配置をとることで2次の光学応答と4次の光学応答の伝搬方向を差別化し、\$E\_{\text{fourth}}\$ の2乗に比例する発光強度を計測すること (\$E\_{\text{fourth}}\$ のホモダイン検出)も可能である<sup>17)</sup>。

### 3. 実験配置

図2に分光器の一例<sup>16)</sup>を示す。チタンサファイア再生増幅器(Hurricane)の出力(波長800nm, 時間幅90fs, 繰り返し周波数1kHz)を非同軸光パラメトリック増幅器(TOPAS-white)で時間幅およそ20fsに圧縮するとともに、500~750nmの範囲で波長を可変化してポンプ光およびプローブ光として用いる。電子状態共鳴を利用して信号を増強するためには、測定対象にあわせて波長を変化させる必要がある。ポンプ光とプローブ光を入射した界面から位相整合条件を満たす方向にビーム状に放出される第二高調波を光電管で検出する。

### 4. 気体-液体界面の計測

四次ラマン分光法ではじめて液体表面を観測した例<sup>18)</sup>を図3に示す。500~700nmに吸収バンドをもつオキサジン色素の水溶液表面を大気中で計測した。水溶液の表面には(a)のような配向で色素分子が整列し、第二高調波を効率よく発生することがこれまでの研究<sup>19)</sup>からわかっている。水溶液表面に波長630nmのポンプ光とプローブ光を入射し、表面から放出されるプローブ光の第二高調波強度を、ポンプ-プローブ遅延時間に対してプロットした図が(b)である。ポンプ光によって多くの色素分子が基底状態から電子励起状態に遷移する。遅延時間ゼロにおける第二高調波強度の減衰と数ピコ秒にわたる復元は、基底状態にある分子数変化を反映している。この非振動成分の上に四次電場による強度振動が重なっている。

非振動成分を多重指数関数でフィッティングし、原強度から差し引いた振動成分を(c)に示す。周期0.1ps以下の振動が3psにわたって明瞭に捉えられている。これをフーリエ変換した波数スペクトルを(d)に示す。実数成分にあらわれた5本のバンドはオキサジン色素の分子内振動のラマンバンドと波数が一致し、水溶液表面に存在する色素分子の振動バンドに帰属できる。実数成分ピークが負の方向を向き、虚数成分の対応する波数に微分型の応答があることから、これらの振動の位相 \$\phi\$ が \$\pi\$ に等しいことがわかる。これは、ポンプ光によってラマン励起された振動が遅延時間ゼロにおいて最大振幅をもつ \$\cos(\omega t\_d)\$ 関数に従うことを意味している。電子状態励起に共鳴したラマン遷移が \$\cos\$ 関数型の振動を励起することは、溶液を対象とした三次ラマン分光の経験<sup>20)</sup>と矛盾しない。

### 5. 液体-液体界面の計測

図3のオキサジン水溶液を厚さ0.2mmのヘキサデカン層で覆って作製したヘキサデカン-水溶液界面を同様に

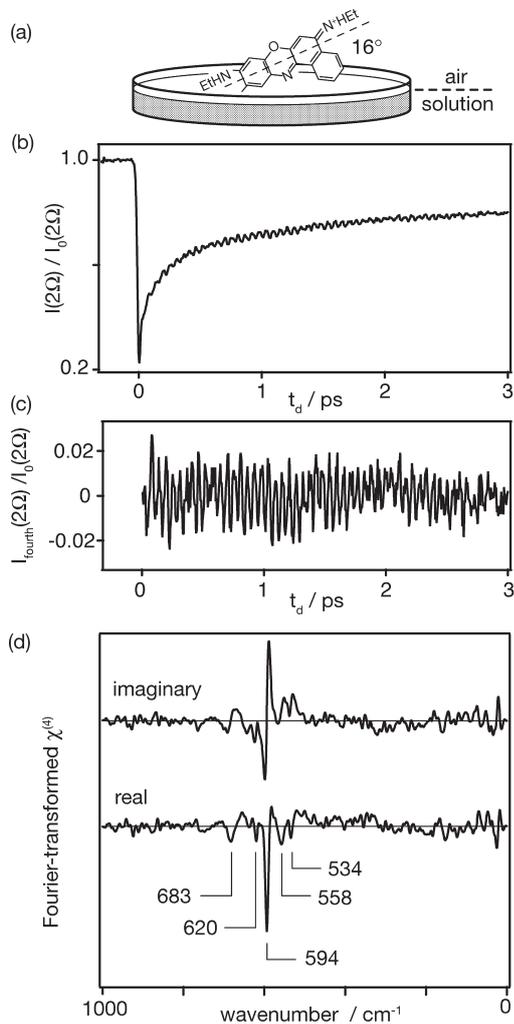


図3 大気-オキシジン水溶液界面の四次ラマンスペクトル。(a) オキシジン色素の分子構造と溶液表面での分子配向。(b) プローブ光第二高調波の強度。(c) 第二高調波強度の振動成分。(d) 振動成分のフーリエ変換スペクトル。ポンプ光強度： $5 \text{ mJ cm}^{-2}$ ，プローブ光強度： $2.5 \text{ mJ cm}^{-2}$ 。

計測した<sup>16)</sup>。ヘキサデカン層が入射光パルスに群速度分散を引き起こすため、界面上で時間幅が最小となるよう調整が必要である。液体-液体界面においても、大気-液体界面に比べて遜色のない強度の信号が得られた。図4に、界面から発生した第二高調波の強度 (a)，その振動成分 (b)，フーリエ変換スペクトル (c) を示す。いずれもが大気-水溶液界面の信号と酷似している。これは、観測された5つの振動モードが色素分子をとりまく化学的環境に敏感でないことを意味している。

## 6. 気体-固体界面の計測

四次ラマン分光法を用いて真空中においた固体表面のコヒーレントフォノンを計測した研究は数多い。アルカリ金属原子を真空蒸着した白金表面<sup>21-25)</sup>や磁性をもつガドリ

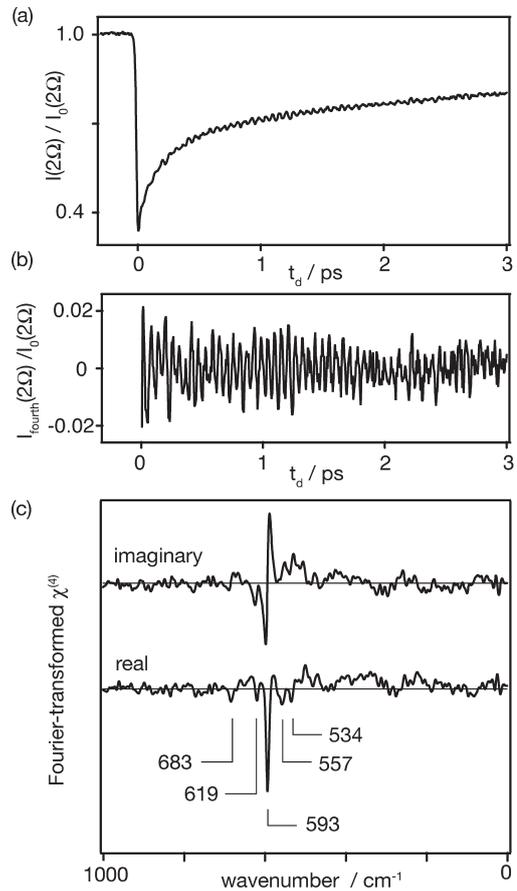


図4 ヘキサデカン-オキシジン水溶液界面の四次ラマンスペクトル。(a) プローブ光第二高調波の強度。(b) 第二高調波強度の振動成分。(c) 振動成分のフーリエ変換スペクトル。ポンプ光強度： $5 \text{ mJ cm}^{-2}$ ，プローブ光強度： $2.5 \text{ mJ cm}^{-2}$ 。

ニウム金属薄膜<sup>26,27)</sup>が対象である。筆者らは、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 表面のフォノン計測をはじめている<sup>28)</sup>。二酸化チタンは光触媒材料として広く利用されている。光触媒は大気中あるいは水中で動作するから、埋没界面を観測できる四次ラマン分光法の特徴を生かせる測定対象である。

ルチル型二酸化チタンの単結晶を真空中で加熱することによって、原子レベルで平坦な (110) 結晶面を作ることができる<sup>29)</sup>。この表面をトリメチル酢酸アニオンの単分子膜で被覆して、大気中に取り出して測定した。図5 (a) に示すように、トリメチル酢酸アニオンを吸着させると疎水性が高い ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>C 官能基が二酸化チタン表面を覆う。これによって、水などの不純物吸着を防ぐことができる<sup>30)</sup>。

波長 630 nm のポンプ-プローブ光を用いて測定した第二高調波強度を (b) に示す。結晶内の電子励起と緩和に対応する非振動成分の形状は色素水溶液の場合と大きく異なる。これを差し引くことで振動成分 (c) を抽出できるが、その振幅は遅延時間とともに急速に減衰し 1 ps で検出限界以下となった。色素水溶液において 3 ps を超えて

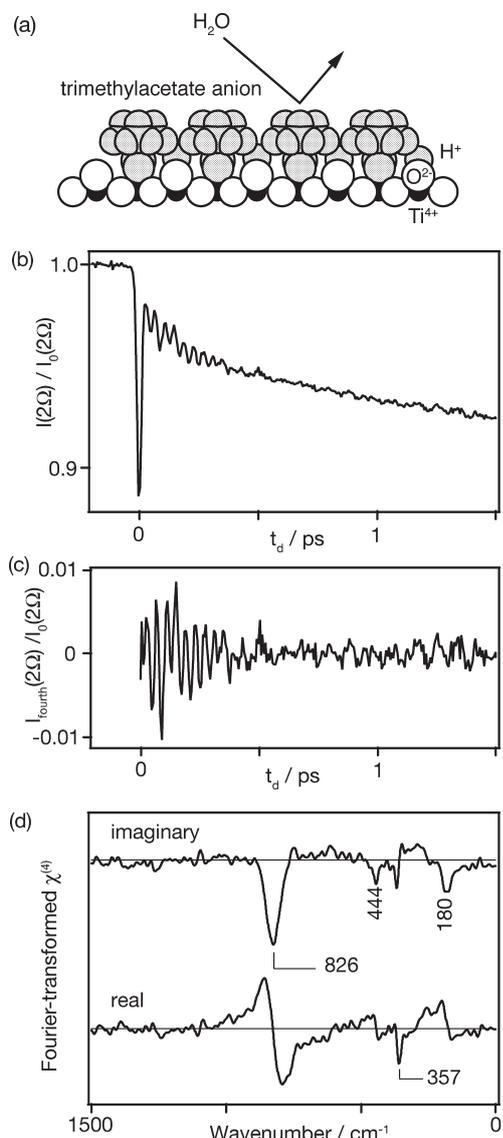


図5 大気-二酸化チタン界面の四次ラマンスペクトル。(a) トリメチル酢酸アニオンで被覆したTiO<sub>2</sub>(110)表面の構造。(b) プロブ光第二高調波の強度。(c) 第二高調波強度の振動成分。(d) 振動成分のフーリエ変換スペクトル。ポンプ光強度：14 mJ cm<sup>-2</sup>，プロブ光強度：6 mJ cm<sup>-2</sup>。

強度振動が継続した(図3および図4)ことに比べて、固体中の位相緩和が速いことを反映している。

強度振動(c)をフーリエ変換したスペクトル(d)にあらわれたバンドのうち826, 444, 180 cm<sup>-1</sup>は、対応するフォノンがバルク結晶で確認されている。357 cm<sup>-1</sup>付近にはバルクフォノンが存在しない。真空中で測定された電子エネルギー損失分光スペクトル<sup>31)</sup>には360 cm<sup>-1</sup>のバンドがあらわれ、表面光学フォノン(Fuchs-Kliwerモード)に帰属されている。

826, 444, 180 cm<sup>-1</sup>のバンドは虚数部分に負のピークを有し、実数部分に微分形の応答を与えた。したがって、

振動の位相 $\phi$ は $3\pi/2$ である。電子状態遷移に非共鳴のインパルス誘導ラマン過程によって $\sin(\omega t_d)$ 関数型の振動が励起された可能性がある。組成比Ti:Oが正確に1:2の結晶はバンドギャップ3 eVの半導体となり、入射光に対して透明である。ただし、真空加熱によって結晶面を平坦化する過程で、結晶表面および内部に微量の酸素原子欠陥が生じる。欠陥準位に起因する可視光吸収のため青色となった結晶を測定した結果が図5であり、共鳴/非共鳴の判定は慎重にくださなければならない。

二酸化チタン表面を保護膜として覆っているトリメチル酢酸アニオンに起因する振動バンドは観測されなかった。より大きな非線形光学感受率をもつ化合物である

-

ニトロ安息香酸を吸着させた表面の測定を現在進めており、3 nm<sup>-2</sup>の数密度で吸着した分子の振動バンドを検知できるとの感触を得ている<sup>32)</sup>。

## 7. 液体-固体界面の計測

図5で測定した二酸化チタン表面を濃度0.1 mol L<sup>-1</sup>の塩酸水溶液に浸漬して測定した結果を図6に示す<sup>33)</sup>。第二高調波強度の非振動成分は大気中とまったく異なる変化を呈した。いまだ信号/雑音比が十分ではないが、フーリエ変換スペクトル(c)には826, 369, 178 cm<sup>-1</sup>に振動バンドがあらわれている。大気中で観測された444 cm<sup>-1</sup>のバンドが消失したことは、液体と接することで界面振動が変化したことを示唆する。

## 8. 固体-固体界面の計測

固体と固体の界面には電子ビームやイオンビームはもとよりプローブ顕微鏡探針も到達できないので、光学的な分析法への期待が大きい。これまでに、GaPフォトダイオード<sup>34)</sup>とGaInP/GaAs/GaInP積層構造<sup>35)</sup>を四次ラマン分光法で計測した例が報告されている。後者において270~400 cm<sup>-1</sup>に多数のバルクフォノンが観測され、その中で310 cm<sup>-1</sup>のバンドがGaInP/GaAs界面に局在した光学フォノンに帰属されている。

## 9. 周波数スペクトルの直接検出

前章までに紹介した研究では、ポンプ光( $\Omega_{\text{high}}$ ,  $\Omega_{\text{low}}$ )がラマン励起したコヒーレント振動をプローブ光( $\Omega$ )第二高調波の強度振動として観測した。検出できる振動の高波数限界は入射光パルスの時間幅で制限され、20 fsパルスを用いたときおよそ1000 cm<sup>-1</sup>となる。この制限を回避するために、山口と田原<sup>36)</sup>は $\Omega_{\text{low}}$ と $\Omega$ をピコ秒の時間幅をもつ狭帯域光に替えてポンプ光と同時入射する方法を発

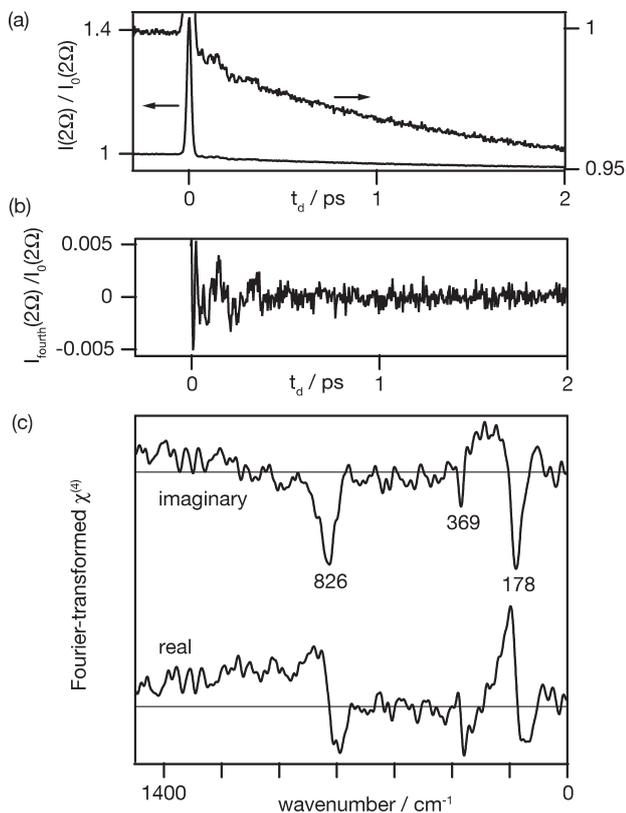


図6 塩酸水溶液-二酸化チタン界面の四次ラマンスペクトル。(a) プロブ光第二高調波の強度。(b) 第二高調波強度の振動成分。(c) 振動成分のフーリエ変換スペクトル。ポンプ光強度:  $5 \text{ mJ cm}^{-2}$ , プロブ光強度:  $5 \text{ mJ cm}^{-2}$ 。

明した<sup>36)</sup>。このとき、振動励起準位  $\nu$  のエネルギー分布は  $\Omega$  光の第二高調波スペクトルに投影される。こうして発生した広帯域第二高調波を分光器で分散させて多素子検出し、フーリエ変換を経ることなく周波数スペクトルを得る。この方法を用いて、ローダミン 800 色素の水溶液表面において  $1200, 1350, 1500, 1650, 2200 \text{ cm}^{-1}$  に色素の分子内振動モードが観測されている。

## 10. 展 望

本稿では、光学次数 4 のラマン過程を利用した界面選択的な振動分光法を紹介した。超短パルス光を用いたポンプ-プロブ測定によって、真空中の固体表面はもとより、気体・液体・固体いずれを組み合わせた界面をも計測できることが国内外の研究者によって実証されてきた。

測定上の制約も残されている。高い光学次数ゆえに応答は微弱である。ヘテロダイン検出や電子状態共鳴による増強を利用して、測定可能な対象をどこまで拡張できるかが課題である。レーザー光源の出力は年々増大しているが、破壊閾値を超える光を入射することはできない。二次あるいは三次の光学遷移が光路中で発生すると、測定対象であ

る四次応答が妨害光に埋もれてしまう場合がある。

四次ラマン分光法は、光学次数を偶数に設定することで界面選択性を賦与したラマン分光法である。現在広く用いられている赤外-可視和周波分光法は、界面選択的な赤外分光とみなしてよい。これらに加えて、界面選択的な紫外可視分光というべき可視-可視和周波分光法が最近開発された<sup>37,38)</sup>。紫外可視・赤外・ラマンの三大分光法は、凝縮相の科学を牽引してきた計測法である。いまや、界面選択性を獲得した三手法が界面研究に大きな転機をもたらすことを期待する。

本稿 2~8 章で紹介した筆者らの研究は、神奈川科学技術アカデミー「極限表面反応プロジェクト」において開始され、科学技術振興機構による CREST 研究「次世代光磁気材料を指向したナノデザイン制御」と科学研究費特定領域研究「極微構造反応」の支援のもとに発展させた。分光装置の開発・四次ラマン遷移の定式化・気液界面・液液界面・固気界面の計測は藤芳暁・石橋孝章との、固液界面の計測は野本知理との共同研究である。

## 文 献

- 1) X. D. Zhu, H. Suhr and Y. R. Shen: "Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation," *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 3047-3050.
- 2) M. J. Shultz, S. Baldelli, C. Schnitzer and D. Simonelli: "Aqueous solution/air interfaces probed with sum frequency generation spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 5313-5324.
- 3) A. Bandara, S. S. Kano, K. Onda, S. Katano, J. Kubota, K. Domen, C. Hirose and A. Wada: "SFG spectroscopy of CO/Ni(111): UV pumping and the transient hot band transition of adsorbed CO," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75** (2002) 1125-1132.
- 4) R. D. Schaller, J. C. Johnson, K. R. Wilson, L. F. Lee, L. H. Haber and R. J. Saykally: "Nonlinear chemical imaging nanomicroscopy: From second and third harmonic generation to multiplex (broad-bandwidth) sum frequency generation near-field scanning optical microscopy," *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 5143-5154.
- 5) J. Sung, D. Kim, C. N. Whang, M. Oh-e and H. Yokoyama: "Sum-frequency vibrational spectroscopic study of polyimide surfaces made by spin coating and ionized cluster beam deposition," *Phys. Chem. B*, **108** (2004) 10991-10996.
- 6) X. Chen, J. Wang, J. J. Sniadecki, M. A. Even and Z. Chen: "Probing  $\alpha$ -helical and  $\beta$ -sheet structures of peptides at solid/liquid interfaces with SFG," *Langmuir*, **21** (2005) 2662-2664.
- 7) T. Ishibashi and H. Onishi: "Multiplex sum-frequency spectroscopy with electronic resonance enhancement," *Chem. Lett.*, **33** (2004) 1404-1407.
- 8) A. Morita: "Improved computation of sum frequency generation spectrum of the surface of water," *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 3158-3163.
- 9) S. Ye, S. Nihonyanagi and K. Uosaki: "Sum frequency

- generation (SFG) study of the pH-dependent water structure on a fused quartz surface modified by an octadecyltrichlorosilane (OTS) monolayer," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001) 3463-3469.
- 10) R. Braun, B. D. Casson, C. D. Bain, E. W. M. van der Ham, Q. H. F. Vreken, E. R. Eliel, A. M. Briggs and P. B. Davies: "Sum-frequency generation from thiophenol on silver in the mid and far-IR," *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 4634-4640.
  - 11) Y. M. Chang, L. Xu and H. W. K. Tom: "Observation of coherent surface optical phonon oscillations by time-resolved surface second-harmonic generation," *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 4649-4652.
  - 12) Y. Matsumoto and K. Watanabe: "Coherent vibrations of adsorbates induced by femtosecond laser excitation," *Chem. Rev.*, **106** (2006) 4234-4260.
  - 13) L. Dhar, J. A. Rogers, and K. A. Nelson: "Time-resolved vibrational spectroscopy in the impulsive limit," *Chem. Rev.*, **94** (1994) 157-193.
  - 14) S. Fujiyoshi, T. Ishibashi and H. Onishi: "Time-domain Raman measurement of molecular submonolayers by time-resolved reflection spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 1525-1528.
  - 15) T. E. Stevens, J. Kuhl and R. Merlin: "Coherent phonon generation and the two stimulated Raman tensors," *Phys. Rev. B*, **65** (2002) 144304-1-144304-4.
  - 16) S. Fujiyoshi, T. Ishibashi and H. Onishi: "Molecular vibrations at a liquid-liquid interface observed by fourth-order Raman spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 9571-9578.
  - 17) Y. Hirose, H. Yui and T. Sawada: "Second harmonic generation-based coherent vibrational pump spectroscopy for a liquid interface under the nonresonant pump condition," *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 13063-13066.
  - 18) S. Fujiyoshi, T. Ishibashi and H. Onishi: "Interface-specific vibrational spectroscopy of molecules with visible lights," *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 10636-10639.
  - 19) D. A. Steinhurst and J. C. Owrutsky: "Second harmonic generation from oxazine dyes at the air/water interface," *J. Phys. Chem.*, **105** (2001) 3062-3072.
  - 20) L. D. Ziegler, R. Fan, A. E. Desrosiers and N. F. Sherer: "Femtosecond polarization spectroscopy: A density matrix description," *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 1823-1839.
  - 21) M. Fuyuki, K. Watanabe and Y. Matsumoto: "Coherent surface phonon dynamics at K-covered Pt(111) surface investigated by time-resolved second harmonic generation," *Phys. Rev. B*, **74** (2006) 195412-1-195412-6.
  - 22) K. Watanabe, N. Takagi and Y. Matsumoto: "Impulsive excitation of a vibrational mode of Cs on Pt(111)," *Chem. Phys. Lett.*, **366** (2002) 606-610.
  - 23) K. Watanabe, N. Takagi and Y. Matsumoto: "Direct time-domain observation of ultrafast dephasing in adsorbate-substrate vibration under the influence of a hot electron bath: Cs Adatoms on Pt(111)," *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) 057401-1-057401-4.
  - 24) K. Watanabe, N. Takagi and Y. Matsumoto: "Femtosecond wavepacket dynamics of Cs adsorbates on Pt(111): Coverage and temperature dependences," *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 085414-1-085414-9.
  - 25) K. Watanabe, N. Takagi and Y. Matsumoto: "Mode-selective excitation of coherent surface phonons on alkali-covered metal surfaces," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7** (2005) 2697-2700.
  - 26) A. V. Melnikov, I. Radu, U. Bovensiepen, O. Krupin, K. Starke, E. Matthias and M. Wolf: "Coherent optical phonons and parametrically coupled magnons induced by femtosecond laser excitation of the Gd(0001) surface," *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 227403.
  - 27) A. V. Melnikov, I. Radu, U. Bovensiepen, K. Starke, M. Wolf and E. Matthias: "Spectral dependence of time-resolved coherent and incoherent second-harmonic response of ferromagnetic Gd(0001)," *J. Opt. Soc. Am. B*, **22** (2005) 204-214.
  - 28) S. Fujiyoshi, T. Ishibashi and H. Onishi: "Fourth-order Raman spectroscopy of wide-band gap materials," *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 8557-8561.
  - 29) H. Onishi, K. Fukui and Y. Iwasawa: "Atomic-scale surface structures of TiO<sub>2</sub>(110) determined by scanning tunneling microscopy: A new surface-limited phase of titanium oxide," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68** (1995) 2447-2458.
  - 30) J. M. White, J. Szanyi and M. A. Henderson: "The photon-driven hydrophilicity of titania: A model study using TiO<sub>2</sub>(110) and adsorbed trimethyl acetate," *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 9029-9033.
  - 31) G. Rocker, J. A. Schaefer and W. Göpel: "Localized and delocalized vibrations on TiO<sub>2</sub>(110) studied by high-resolution electron-energy-loss spectroscopy," *Phys. Rev. B*, **30** (1984) 3704-3708.
  - 32) T. Nomoto and H. Onishi: in preparation.
  - 33) T. Nomoto and H. Onishi: "Fourth-order coherent Raman spectroscopy in a time domain: Applications to buried interfaces," *Phys. Chem. Chem. Phys.* in press.
  - 34) Y.-M. Chang: "Coherent phonon spectroscopy of GaP Schottky diode," *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 1781-1783.
  - 35) Y.-M. Chang, H. H. Lin, C. T. Chia and Y. F. Chen: "Observation of coherent interfacial optical phonons in GaInP/GaAs/GaInP single quantum wells," *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 2548-2550.
  - 36) S. Yamaguchi and T. Tahara: "Interface-specific  $\chi^{(4)}$  coherent Raman spectroscopy in the frequency domain," *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 24211-24214.
  - 37) S. Yamaguchi and T. Tahara: "Precise electronic  $\chi^{(2)}$  spectra of molecules adsorbed at an interface measured by multiplex sum frequency generation," *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 19079-19082.
  - 38) S. Yamaguchi and T. Tahara: "Determining electronic spectra at interfaces by electronic sum frequency generation: One- and two-photon double resonant oxazine 750 at the air/water interface," *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 194711.

(2007年5月8日受理)