

界面和周波発生 (SFG) を用いる振動分光学

堂 免 一 成・廣 瀬 千 秋

東京工業大学資源化学研究所 〒227 横浜市緑区長津田町 4259

(1991 年 10 月 11 日受理)

Vibration Spectroscopy of Interface by Sum-Frequency Generation (SFG)

Kazunari DOMEN and Chiaki HIROSE

Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology,
Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 227

(Received October 11, 1991)

波長可変赤外光と可視レーザー光を界面に照射したときに生成する和周波 (SFG) 光の強度は、赤外光の振動数が界面吸着分子の分子内振動と一致したときに共鳴増大を示す。この現象は、振動遷移が赤外線吸収とラマン散乱の両方に活性である場合にのみ生起する。一般に SFG 光は界面部分でのみ発生するので、SFG 分光法は表面・界面にある分子の構造と配向、さらにはダイナミクスを分子レベルで追跡する有力な手段である。本稿では、この赤外-可視和周波発生法を用いた振動分光 (SVSFG) について、原理と特徴を簡単に記してから、実際の測定法と代表的な測定結果を紹介する。われわれが使用している装置の概要と測定上の留意点について 3 章で述べる。4 章では、(1) アラキジン酸カドミウムの L-B 膜の SFG スペクトルについて、スペクトルの特徴の解析から末端メチル基の二次元配向の様子がわかること、(2) 溶融石英上に形成したオクタデシルトリクロシランの単分子膜を有機溶媒中に浸して行った測定では吸着分子の振動スペクトルだけが観測されること、(3) 銀単結晶上のメチルチオレート (MT) の SFG 分光では、振動励起による時間分解測定が可能であること、(4) シリコン単結晶上の吸着水素についても興味ある結果が得られていることなどを紹介する。

1. はじめに

和周波発生 (Sum Frequency Generation: SFG) は第二高調波発生 (Second Harmonic Generation: SHG) と同様な二次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ に依存する三光子混合過程である¹⁾。SHG が単一波長の光を導入したときに、その半波長の光が発生する現象であるのに対し、SFG は 2 種類の異なる波長の光を導入し、その和のエネルギーをもった、より短波長の光が発生する現象である。

一般に二次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ は、電気双極子近似のレベルでは反転対称中心をもつ媒質中ではゼロとなる。したがってこのような媒質では、この反転対称中心のなくなる表面 (界面) でのみ和周波発生が起こる。

このように界面での非線形光学現象である和周波発生 (SFG) が、界面に存在する分子振動の有効なプローブとなりうることが示されたのは、ほんの数年前である。

1987 年、U.C. Berkeley の Shen 教授のグループが固体表面の分子や水面のラングミュア膜の振動スペクトルを SFG 法によってきわめて感度良く測定できることを報告した²⁻⁴⁾。同じ頃ベル研究所の Harris 博士のグループも金属、半導体、絶縁体それぞれの表面で、L-B 膜の C-H 伸縮振動領域のスペクトルの測定に成功している⁵⁾。したがって SFG を用いた測定例はまだあまり多くはないが³⁻¹⁷⁾、この手法は赤外・ラマン分光法や高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) などの従来の振動分光法とは異なるいくつかの特徴を有することおよびその高い汎用性のため、今後急速に発展していくことが期待できる手法である。本稿では、この新しい手法の原理・特徴、測定法、応用例について解説する。

2. 原理および特徴

入射する 2 種類のコヒーレント光 (レーザー光) の角振動数を ω_1, ω_2 とすると、発生する SFG 光 (ω_{SFG}) と

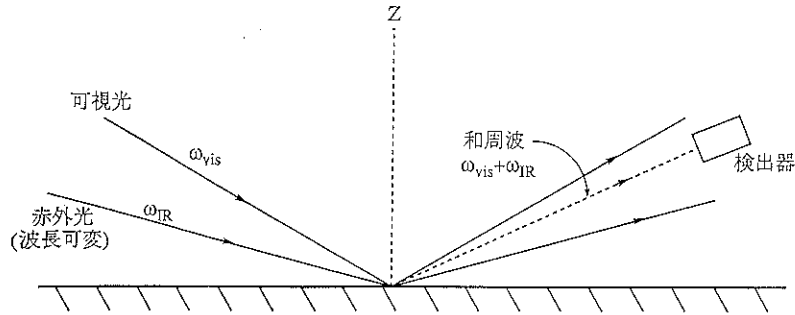


図 1 界面 SFG の概念図

の間にはエネルギー保存則より(1)式が成り立つ。

$$\omega_{SF} = \omega_1 + \omega_2 \quad (1)$$

SFG 光の生成そのものに対する原理において、この ω_1 と ω_2 の間には特別の制約はない。しかし、ここで述べるような表面の振動状態をプローブする場合には、 ω_1 は波長固定の可視光 (ω_{vis})、 ω_2 は波長可変の赤外光 (ω_{IR}) を用いる。図 1 に界面における入射光、反射光および SFG 光の光路の一例を示す。この場合、可視光が表面に対する法線から θ_{vis} の角度で入射し、赤外光が θ_{IR} で試料表面に入射する。すると表面からはこれらの反射光のほかに SFG 光が指向性をもって出射する。その出射方向を θ_{SF} とすると次式が成り立つ。

$$\omega_{SF} \sin \theta_{SF} = \omega_{vis} \sin \theta_{vis} + \omega_{IR} \sin \theta_{IR} \quad (2)$$

したがって θ_{SF} 方向に出射してくる SFG 光だけを検出すればよい。

この SFG 過程の非線形分極ベクトル $\mathbf{P}^{(2)}$ は次式で表わされる。

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_{SF} = \omega_{vis} + \omega_{IR}) = \mathbf{x}^{(2)} : \mathbf{E}(\omega_{vis}) \mathbf{E}(\omega_{IR}) \quad (3)$$

$\mathbf{E}$ は入射光の電場ベクトル、 $\mathbf{x}^{(2)}$ は先に述べたように二次の非線形感受率で 3 階のテンソルである。

界面における SFG 現象を考える場合には、 $\mathbf{P}^{(2)}$ 、さらに $\mathbf{x}^{(2)}$ が界面でのみ (つまり二次元のきわめて薄いシート上に) 分布しているとみなす。さらに、実際の実験に合わせてパルスレーザー (時間幅 T 、パルス当たりの強度とエネルギーをそれぞれ I 、 U とする) を用いた場合に、発生する SFG 光の光子数を求めると、

$$S(\text{photons/pulse})$$

$$= 128\pi^2 \frac{\omega_{SF}^2}{c^3} |\mathbf{e}_{SF} \mathbf{x}^{(2)} : \mathbf{e}_{vis} \mathbf{e}_{IR}|^2 I_{vis} I_{IR} A T \quad (4)$$

$$= 128\pi^2 \frac{\omega_{SF}^2}{c^3} |L_{SF}^i L_{vis}^j L_{IR}^k|^2 |\mathbf{x}_{imn}^{(2)}|^2 \frac{U_{vis} U_{IR}}{A T} \quad (5)$$

となる¹⁾。ただし c は光速、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h : プランク定数)、 $\mathbf{e}$ は表面での単位電場ベクトル、 L は幾何学的フ

レネル係数、 A は 2 つのビームが重なる部分の面積である。

さて、界面に存在する分子の振動や構造、さらには配向に関する情報は (4)、(5) 式中の非線形感受率 $\mathbf{x}^{(2)}$ に含まれている。 $\mathbf{x}^{(2)}$ の内容をもう少し詳しく見てみよう。

$$\mathbf{x}^{(2)} = \mathbf{x}_R^{(2)} + \mathbf{x}_{NR}^{(2)} \quad (6)$$

と表わされ、 $\mathbf{x}_R^{(2)}$ および $\mathbf{x}_{NR}^{(2)}$ は共鳴および非共鳴の二次非線形感受率である。表面吸着種の振動状態との共鳴を考える場合、 $\mathbf{x}_R^{(2)}$ は

$$(\mathbf{x}_R^{(2)})_{lmn} = \frac{N A_n M_{lm} \Delta \rho}{(\omega_{IR} - \omega_v + i\Gamma_v)} \quad (7)$$

と表わされる。 l, m, n はデカルト座標軸 x, y, z のどれかを表わし、 N は表面の分子数密度である。また A_n および M_{lm} はそれぞれ下式 (8)、(9) で与えられ、振動遷移 $|v\rangle \leftarrow |g\rangle$ の遷移双極子モーメントおよびラマン散乱テンソルに比例する。

$$A_n = \langle g | e r_n | v \rangle \quad (8)$$

$$M_{lm} = \sum_s \left(\frac{\langle g | e r_m | s \rangle \langle s | e r_l | g \rangle}{(\omega_{SF} - \omega_{sg})} - \frac{\langle v | e r_l | s \rangle \langle s | e r_m | g \rangle}{(\omega_{SF} + \omega_{sv})} \right) \quad (9)$$

ここで $\langle v |$ 、 $\langle s |$ 、 $\langle g |$ はそれぞれ振動励起状態、中間状態、基底状態を表わす。 $\Delta \rho$ は $\langle g |$ と $\langle v |$ との占有率の差、 ω_v と Γ_v は振動共鳴周波数およびそのダмп定数である。(7) 式の $(\mathbf{x}_R^{(2)})_{lmn}$ が 0 でないためにはその振動モードが赤外活性 ($A_n \neq 0$) かつラマン活性 ($M_{lm} \neq 0$) であることが必要であることがわかる。さらに (5)、(7) 式より $\omega_{IR} \sim \omega_v$ つまり入射赤外光と表面振動の振動数が等しいときに $\mathbf{x}_R^{(2)}$ の分母が最大となり、共鳴条件が満たされる結果、SFG 光の強度がピークを示すことがわかる。

$\mathbf{x}_{NR}^{(2)}$ は振動非共鳴項つまりバックグラウンドである。これは表面吸着系に関してはつぎのような項の和で表わせる。

$$\mathbf{x}_{NR}^{(2)} = \mathbf{x}_{sub}^{(2)} + \mathbf{x}_{mol}^{(2)} + \mathbf{x}_{s-m}^{(2)} \quad (10)$$

ここで $x_{\text{sub}}^{(2)}$ は基板, $x_{\text{mol}}^{(2)}$ は吸着分子, $x_{\text{s-m}}^{(2)}$ は基板と吸着分子の相互作用にそれぞれ起因する非共鳴項である。金属や半導体表面では $x_{\text{NR}}^{(2)}$ はかなり大きいことが知られている。したがって振動スペクトルを測定するときの SFG 信号のバックグラウンドがかなり強くなり, さらに, $x_{\text{N}}^{(2)}$ と $x_{\text{NR}}^{(2)}$ の干渉によりスペクトルが変形する⁵⁾。このスペクトルの変形は詳細に解析すると表面に存在する分子の配向性に関する有用な知見を与える^{9,10)}。

以下に界面 SFG を用いる表面吸着種の振動分光法の主な特徴をまとめておく。

- (1) 指向性をもった可視光を検出するため, 感度が良い。
- (2) $x^{(2)}$ が反転対称中心をもつような媒質中では自動的に 0 となるため, 通常, 表面または界面においてのみ感度があり, きわめて “Surface Sensitive” である。
- (3) SFG で観測される振動モードは赤外とラマン両方に活性のものであり, “Molecule Specific” である。
- (4) 平滑な表面なら金属・半導体・絶縁体を問わず測定することが可能であり, 気一液, 気一固, 液一液, 液一固, さらにレーザー光が透過可能ならば固一固界面でも測定可能である。
- (5) ナノ秒, ピコ秒あるいはサブピコ秒のレーザーパルスを用いるため, 時間分解能がきわめて高く, 表面での高速現象のダイナミクスを追跡できる。

3. 測定装置

SFG 測定装置は基本的には 2 種類のコヒーレント光

(レーザー光) 発生部とサンプル部, さらに SFG 光測光部からなる。この中で特に工夫を要するのが波長可変の赤外光発生部である。図 2 に筆者らが使用した装置の概略を示す。赤外光を得るためのもととして使った光源はモードロックピコ秒 Nd:YAG レーザー (35 ps, 10 Hz) である。同レーザーの基本波である 1064 nm 光を 2 個の LiNbO₃ 結晶 (Type I, 47° カット, 約 5 cm 長) 中に通すと, 光パラメトリック発振・増幅が起こり, 基本波が 2 つの, より長波長の光 (シグナル光とアイドラー光) に変換される。このアイドラー光 (波長の長いほうの光) を用いるとだいたい 2600 cm⁻¹ から 4000 cm⁻¹ までの領域で波長可変のピコ秒赤外パルス (半値幅 10~15 cm⁻¹, 200 μJ/pulse) が得られ, この領域の振動スペクトルの測定が可能となる。波長のチューニングは 2 個の LiNbO₃ を同時に (互いに反対方向に) 回転させ基本波の入射角を変えることによって容易に行える。また LiNbO₃ を 3 個以上用いるなどして発振部と増幅部をさらに工夫することにより, 半値幅 3 cm⁻¹, 強度が 300~500 μJ/pulse 程度の光を得ることもさほど難しくない。このようにして発生した光は, 基本波およびシグナル光 (波長の短いほうの赤外光) をフィルター類でカットした後, 同じ Nd:YAG レーザーを使って得られる SHG 光の 532 nm 光と, 遅延光路を用いて時間合せをしてサンプル表面に同時に照射する。照射面積は 0.1 cm² 程度である。照射するレーザー光の強度は, 試料表面にダメージを与えない範囲に抑えるように注意しなければならない。CaF₂ や溶融石英などの透明な絶縁体上の試料の場合, 可視光および赤外光共にパルス当たり 300 μJ 程度のエネルギーを注入しても問題はなく, かつ良好なスペクトルが得られるようである。しかし照射光と同じ波長に電子吸収をもつような系の測定の場合

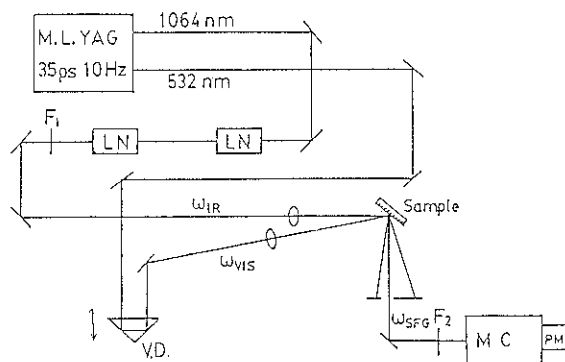


図 2 界面 SFG 光路図の一例

M. L. YAG: モードロック Nd:YAG レーザー, LN: LiNbO₃,
F₁: 1064 nm カットフィルタ, F₂: 532 nm カットフィルタ,
V.D.: 可変遅延回路, M.C.: モノクロメータ, P.M.: 光電子増倍管

には注意を要する。また半導体や金属などの可視光を吸収する物質の表面で測定を行う場合には、入射光（特に可視光）エネルギーを約 100 μJ 以下におさなくてはならない。しかしこのような条件下でも十分な S/N 比のスペクトルが得られており、感度的にはサブモノレイヤー膜の測定に十分耐えるものである。表面で発生した SFG 光は、まず反射した 2 つのレーザー光と空間的に分離され、さらに光学フィルター、モノクロメーターを使って迷光を除去した後、通常の光電子増倍管で検出する。信号は各点（各波長）当り 300 パルス程度の積算で良好なスペクトルが得られる。

走査波長領域は、 LiNbO_3 によるパラメトリック増幅を用いた場合、上に述べたように 2600~4000 cm^{-1} であるが、 AgGaS_2 や LiIO_3 を用いた差周波発生を使うと約 1300 cm^{-1} 程度まで連続に測定することができる。これらはピコ秒のレーザーパルスを用いる手法であるが、これには比較的容易に波長可変のかつ尖頭値の高い強力な赤外光が得られるという利点がある。しかしナノ秒のレーザーパルスを用いて測定した例もいくつかあり、良好なスペクトルが得られている^{2,5,9)}。ただし、これらの場合には、SFG 光を試料の電子遷移と共鳴させて信号強度を上げたり²⁾、波長可変の赤外光を発生させるために、多重光路型ラマンシフターを用いたり⁹⁾、あるいは Cs 蒸気を用いた電子遷移ラマンシフターを用いる⁹⁾ など、装置的にかなり特殊な工夫が必要となる。

4. 測定例

4.1 アラキジン酸カドミウム L-B 膜の配向¹⁶⁾

まず筆者らが観測した、溶融石英上のアラキジン酸カドミウム ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COO})_2\text{Cd}^{2+}$) の単層および多層 L-B 膜の測定結果について紹介する。アルキル基部分の C-H 伸縮振動領域のスペクトルを測定したところ、図 3 に示すような 1 層および 9 層の膜の透過法による FT-IR スペクトル ((a)) および SFG スペクトル ((b)) が得られた。FT-IR のスペクトルと SFG のスペクトルでは明らかに異なるスペクトルが得られていることがわかる。FT-IR ではアルキル基部分に多数存在するメチレン基 (CH_2 基) の伸縮振動が主に観測されるのに対し、SFG では末端に存在するメチル基 (CH_3 基) の伸縮振動が主に観測され、メチレン基は、前に説明した選択則 (SFG では赤外吸収とラマン散乱の両方に活性なモードのみが観測される) の結果ほとんど観測されない。また注意すべきことは 1 層膜と 9 層膜の SFG スペクトルの強度があまり変わらないことである。SFG のシグナル強度は、それを与える分子（活性基）の数の 2 乗に比例するので、いま観測されている SFG のシグナル

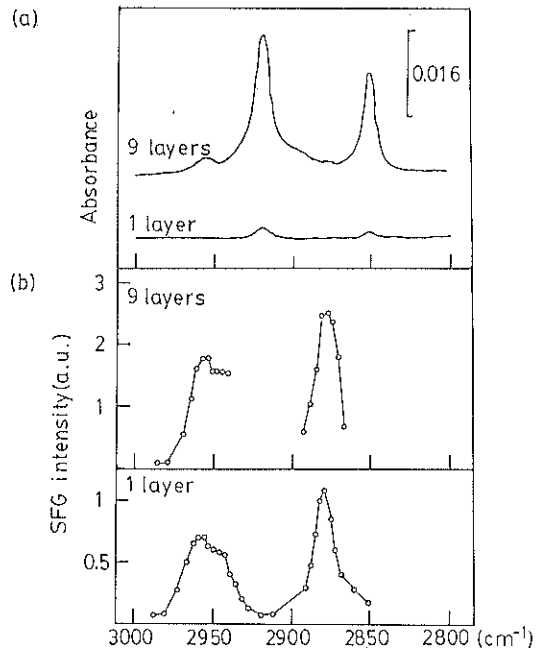


図 3 溶融石英上のアラキジン酸カドミウム LB 膜の FT-IR スペクトル (a) および SFG スペクトル (b)。SFG スペクトルは、入射可視光、入射赤外光、SFG 光としてすべて P 偏光を用いて測定した

強度が最外層のメチル基に由来することを示しており、わずかに見られる強度差は 1 層膜と 9 層膜では、最外層におけるメチル基の配向の度合いが異なることに起因するものであると解釈される。これはつぎのような測定から明らかである。入射する可視レーザーと赤外レーザーの偏光方向（共に P 偏光）を固定しておき、試料を表面垂直軸の回りに回転させる。赤外光をメチル基の縮重伸縮振動 (2958 cm^{-1}) にチューニングして試料を回転させたときの結果を図 4 に示す。 $\phi=0^\circ$ の方向が L-B 膜の引き上げ方向である。1 層膜の場合はすべての方向で同じ SFG 強度を与えるが 3 層膜さらに 9 層膜となるにつれ、引き上げ方向に対して強い異方性が出てくる。これは図 5 に示すようにメチル基が引き上げ方向に対して下方を向いていると考えて解析した結果と一致する。つまりこのサンプルの場合、1 層膜のメチル基さらにはアルキル鎖の平面内での配向は無秩序であるが、積層膜の数が増すにつれて、最外層のアルキル鎖が引き上げ方向に対し、図 5 に示すような強い配向を示し始めることがわかる。なお図 3 の SFG スペクトルで 9 層膜の場合、スペクトルの一部が途切れているのは、この領域にはメチレン基による強い吸収があり、この領域の赤外光を照射すると吸収されたエネルギーによってアルキル鎖の配向

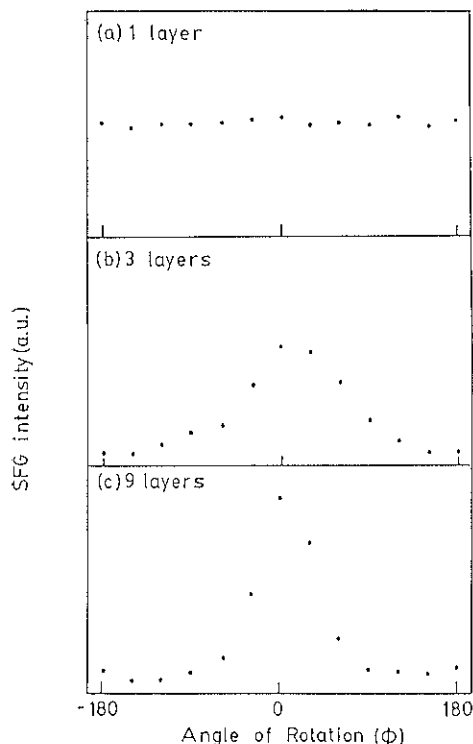


図4 アラキジン酸カドミウムLB膜の末端メチル基の縮重伸縮振動 (2958 cm^{-1}) のSFG強度の面内異方性。入射光および検出光はすべてP偏光

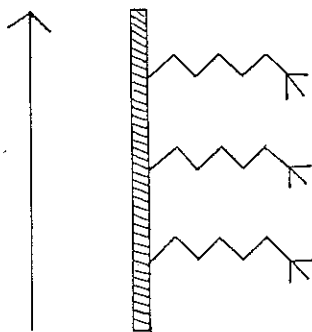


図5 アラキジン酸カドミウムLB膜におけるメチル基の配向を示す模式図

が変化してしまう結果、スペクトル全体まで変化してしまうことが見出されたためである。

4.2 溶融石英上のOTSのスペクトル⁶⁾

図6に溶融石英(シリカ)上に形成したオクタデシルトリクロシラン(OTS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$)の単分子膜のSFGスペクトルを示す。これにはSFGのいくつかの特徴が顕著に現れている。まず破線は、OTSをつけていないシリカ表面をヘキサデカン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$)中で測定したものであるが、測定領域にC-H伸縮振動

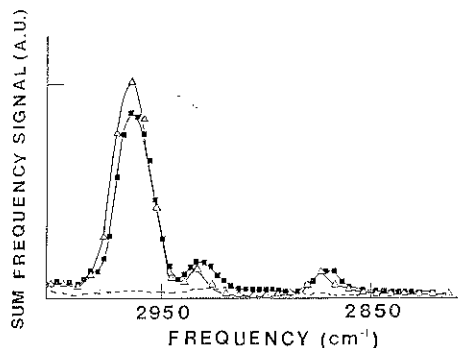


図6 溶融石英上に結合したオクタデシルトリクロシラン(OTS)単分子膜のSFGスペクトル
---: ヘキサデカン中のOTSをつけていない表面, -■-: CCl_4 中のOTSのついた表面, -△-: ヘキサデカン中のOTSのついた表面

によるピークは現れていない。また-■-はOTSのついた表面を CCl_4 中で、-△-はヘキサデカン中で測定したものであり、ほぼ同じスペクトルを与えている。つまりSFGにおいて観測されるシグナルは、シリカ表面に吸着した分子のみに由来するものであり、液相にあるヘキサデカンのC-H振動に対してはまったく不活性である。これは非線形感受率 $\chi^{(2)}$ が反転対称中心をもつ媒質(今の場合ヘキサデカン溶液)中では0になることによる。したがってSFGはこのような液-固界面においても、きわめて“Surface Sensitive”であることがわかる。さらに、入射光の偏光方向を変えたときのスペクトル形の変化を解析して、末端メチル基は、基板の垂直線から $40^\circ\sim 50^\circ$ の傾きをもつこと(アルキル鎖は基板に対してほぼ垂直にたっていること)が示されている。

4.3 銀単結晶上のメチルチオレート¹⁷⁾

つぎに金属の単結晶表面の吸着種に関するSFGスペクトルの例を示す。図7は、銀の(111)単結晶面上に吸着した CH_3S のC-H伸縮振動領域のスペクトルである。この系では、金属表面における双極子遷移の選択則によって、表面に垂直方向に振動ベクトルをもつ振動モードだけがSFG信号を与える。実際スペクトルには CH_3 の対称伸縮振動のピークだけが現れており、これから CH_3S 基がAg(111)表面に垂直に吸着していることが結論される。さらにこの測定では、ピコ秒レーザーパルスを用いていることを利用して、表面振動のダイナミクスについて、ピコ秒オーダーの時間分解能の測定を行っている。すなわち、 2918 cm^{-1} の強い赤外光パルス(ポンプ光)で分子をC-H伸縮振動の第1励起状態に励起し、その後に引き続いて起こる励起分子の緩和の様子を調べるために、一定の時間遅れをもたせた、より弱い赤外および可視レーザー光を照射して、SFGシグナル

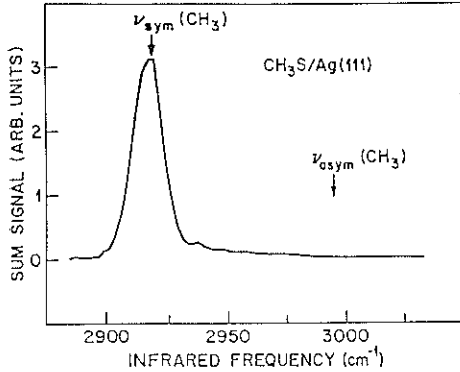


図 7 Ag(111) 単結晶上の CH₃S の SFG スペクトル

を観測した。シグナルの強度を時間遅れの関数として調べたのである。シグナルの強度は、振動基底状態にいる分子の数と励起状態にいる分子の数との差の 2 乗に比例しているので、その時間変化は CH₃ 対称伸縮振動の励起状態 ($v=1$) から基底状態への緩和過程について直接的な情報を与える。結果の一例を図 8 に示す。図 8 からこの緩和過程が、3 ps および 63 ps の寿命をもった 2 段階のプロセスであることがわかった。このプロセスは図 8 中に挿入図として示してあるような 3 単位系での分子内緩和過程として理解されるが、より具体的なプロセスについては今後の研究課題である。

4.4 シリコン単結晶上の吸着水素¹²⁾

半導体であるシリコン上の吸着水素は、半導体製造プロセスにおいて重要な役割を演じている。しかし、この吸着水素をモニターすることはかなり難しく従来は内部多重反射を用いた赤外吸収スペクトルが主な手法であった。しかし、SFG 法を用いると図 9 に示すように 2084

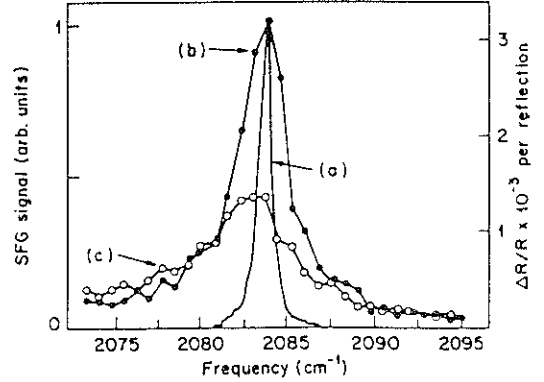


図 9 Si-H 伸縮振動スペクトル

- (a) 多重内部反射 FT-IR スペクトル, 分解能 0.3 cm⁻¹
- (b) SFG スペクトル
- (c) Si-H 伸縮振動をポンプ光で励起後, 200 ps 後のスペクトル

cm⁻¹ に Si-H 伸縮振動の良好なスペクトルが得られることがわかった。0.2 ns の時間幅をもった光による時間分解測定の結果、Si-H 振動励起状態の寿命 (T_1) として 0.8 ± 0.1 ns が得られたが、原論文¹²⁾では、この値と ab initio 計算が予言する値 (>20 ns) の相違についても議論されている。

この実験で使われた入射赤外パルスの強度はわずか数 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ であり、その感度の高さがよくわかる。この実験では、可変赤外パルスを AgGaS₂ 中での差周波発生を用いて得ているが、AgGaS₂ 単結晶は、かなり高価であり、かつ励起光によるダメージを受けやすいという難点がある。ともあれ、この手法は今後半導体表面プロセスの診断・解析への応用も大いに期待される。

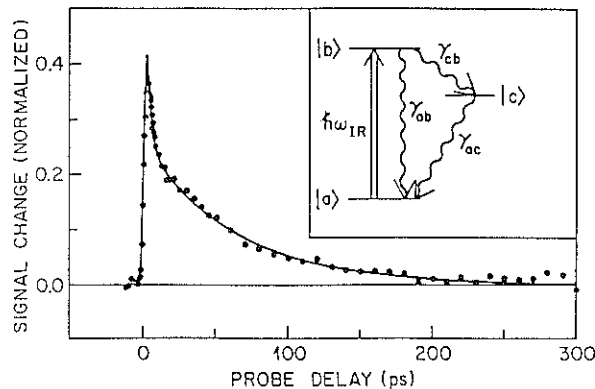


図 8 CH₃S/Ag(111) 上の CH₃ 対称伸縮振動の $v=1$ から $v=0$ への振動緩和。縦軸は振動単位間の分子数密度差と比例する量に交換してある。挿入図: 3 単位エネルギーレベルモデル

5. まとめと展望

このように SFG は従来の表面分析法にはない種々の特徴と可能性を有している。この手法が開発されてから、まだあまり間がないが、今後、種々の表面、界面について、静的構造だけではなくダイナミクスについても、分子レベルでの解析に応用されていくことが期待される。

文 献

- 1) Y. R. Shen : "The Principles of Nonlinear Optics" (Wiley, New York, 1984).
- 2) X. D. Zhu, Hajo Suhr and Y. R. Shen : Phys. Rev. **B 35**, 3047 (1987).
- 3) P. Guyot-Sionnest, J. H. Hunt and Y. R. Shen : Phys. Rev. Lett. **59**, 1597 (1987).
- 4) J. H. Hunt, P. Guyot-Sionnest and Y. R. Shen : Chem. Phys. Lett. **133**, 189 (1987).
- 5) A. L. Harris, C. E. D. Chidsey, N. J. Levinos and D. N. Loiacono : Chem. Phys. Lett. **141**, 350 (1987).
- 6) D. Guyot-Sionnest, R. Superfine, J. H. Hunt and Y. R. Shen : Chem. Phys. Lett. **144**, 1 (1988).
- 7) R. Superfine, P. Guyot-Sionnest, J. H. Hunt, C. T. Kao and Y. R. Shen : Surf. Sci. **200**, L 445 (1988).
- 8) A. L. Harris and N. J. Levinos : J. Chem. Phys. **90**, 3878 (1989).
- 9) J. Miragliotta, R. S. Polizzotti, P. Rabinowitz, S. D. Cameron and R. B. Hall : Chem. Phys. **143**, 123 (1990).
- 10) J. Miragliotta, R. S. Polizzotti, P. Rabinowitz, S. D. Cameron and R. B. Hall : Appl. Phys. **A 51**, 221 (1990).
- 11) A. L. Harris, L. Rothberg, L. H. Dubois, N. J. Levinos and L. Dhar : Phys. Rev. Lett. **64**, 2086 (1990).
- 12) P. Guyot-Sionnest, P. Dumas, Y. J. Chabal and G. S. Higashi : Phys. Rev. Lett. **64**, 2156 (1990).
- 13) J. Y. Huang, R. Superfine and Y. R. Shen : Phys. Rev. **A 42**, 3660 (1990).
- 14) R. Superfine, J. Y. Huang and Y. R. Shen : Opt. Lett. **15**, 1276 (1990).
- 15) N. Akamatsu, K. Domen, C. Hirose, T. Onishi, H. Shimizu and K. Masutani : Chem. Phys. Lett. **181**, 175 (1991).
- 16) R. Superfine, J. Y. Huang and Y. R. Shen : Phys. Rev. Lett. **66**, 1066 (1991).
- 17) A. L. Harris, L. Rothberg, L. Dahr, N. J. Levinos and L. H. Dubois : J. Chem. Phys. **94**, 2438 (1991).
- 18) A. L. Harris and L. Rothberg : J. Chem. Phys. **94**, 2449 (1991).