

四次ラマン分光法による固体-液体界面の観測

(神戸大理・化学, JST-CREST) ○野本 知理, 大西 洋

[序] 一般に界面の物理的・化学的性質はバルクにおける性質とは異なっている。振動スペクトルは界面の構造に関する多くの手掛かりを与えることから、界面選択的な振動分光法の開発が現在盛んに行われている。4次ラマン分光法(FRS)^[1-7]は偶数次の非線形光学過程を用いることで界面選択性が得られる新しい振動分光法である(図1)。この分光法では可視光のみを用いて実験を行えることから、これまで難しかった液体中や固体中の界面といった埋没界面の振動スペクトル測定が可能になることが期待されている。本研究では液体-固体界面のFRS測定に対する妨害光の影響および界面選択性について議論すると共に、液体-固体界面のFRSスペクトルを報告する。

[実験] 試料としては、超高真空中でスパッタ&アニールにより作成したTiO₂(110)(1×1)表面、および同表面をさらにアルゴンイオンスパッタした表面を、トリメチル酢酸(TMA)蒸気に曝露することで保護した後、空気中に取り出したものを使用した。測定には非同軸光パラメトリック増幅器(TOPAS White, 1kHz, ~25fs, 625nm)の出力光を用い、試料へのポンプ光照射により誘導ラマンポンプされた界面の振動コヒーレンスをプローブ光照射で発生した第2高調波(SH)のビート信号として観測し、得られた結果をフーリエ変換することで振動スペクトルを得た(図2)。測定は空気中および各種溶媒中で行い、各々気体-固体界面、液体-固体界面での結果を得た。

[結果と考察] 空気中におけるTiO₂(110)およびアルゴンイオンスパッタ表面のFRSスペクトルを図3に示す。観測された826cm⁻¹他のバンドはTiO₂のフォノンに由来するバンドであるが、スパッタに伴い表面がアモルファス化したことによりバンド幅が増大し、併せて酸素欠損に起因する占有準位がバンドギャップ内に出現したことで一光子共鳴が許容となり量子ビートの位相が反転した。アルゴンイオンスパッタによる構造の変化は数ナノ~十ナノメートルオーダーの範囲であると予想される。スパッタによる表面構造の変化によるスペクトルの変化が観測できたことは、FRSの観測深さは入射光波長に比べると大幅に薄いことを示す。

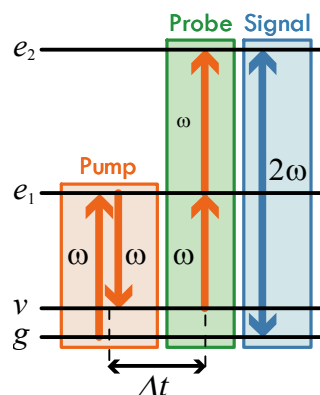


図1: 4次ラマン分光法のエネルギーダイアグラム. ポンプ光により誘導ラマンポンプされた振動コヒーレンスを第2高調波のビート信号として観測する. 全体として光と4回相互作用することになり、 $\chi^{(4)}$ に基づいた信号を得る。

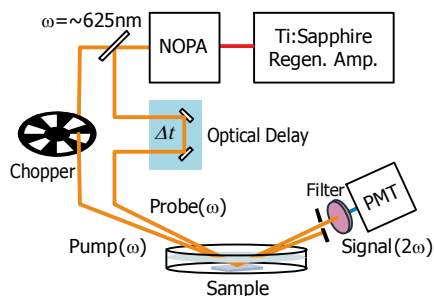


図2: 液体-固体界面の4次ラマン分光測定.

ここで、同じスパッタ済サンプル(図3 (b))に四塩化炭素を0.1~0.5mm被せて測定を行うとCCl₄のラマン活性モードが強く観測された(図4)。CCl₄-空気界面からは観測可能なSH光は得られなかったことから、測定されたSH光はTiO₂表面に由来する。しかし、CCl₄は測定の入射光およびSH光に吸収を持たないことから、測定されたバンドがCCl₄-TiO₂界面のFRSシグナルである可能性は低い。従って、観測されたCCl₄のバンドはバルクの $\chi^{(3)}$ による信号、たとえばCCl₄のバルクの振動コヒーレンスをTiO₂表面で発生したSH光でプローブしたカスケード過程である可能性が高い。この結果から、埋没界面におけるFRS測定では光路上の物質のラマン活性バンドの妨害を受けることがあることが明らかになった。

液体として測定域に大きなラマンバンドを持たない塩酸水溶液(0.1M)をTiO₂(110)表面に被せて測定した結果が図5である。得られたHClaq-TiO₂界面のFRSスペクトルは空気中でのTiO₂(110)表面測定結果に類似しており、測定された主なバンドの波数は等しくなった。これらの結果から、TiO₂表面のFRS信号の観測深さについても議論する予定である。

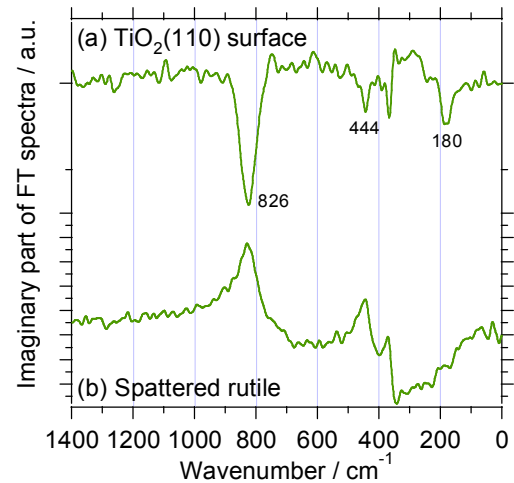


図3：空気中での(a)TiO₂(110)表面^[5]および(b)スパッタTiO₂のFRSスペクトル(フーリエ変換スペクトルの虚数成分)。スパッタによるドナー準位の出現および表面のアモルファス化の結果、ルチルのフォノンバンドのバンド幅の増大・スペクトルの位相変化が観測された。

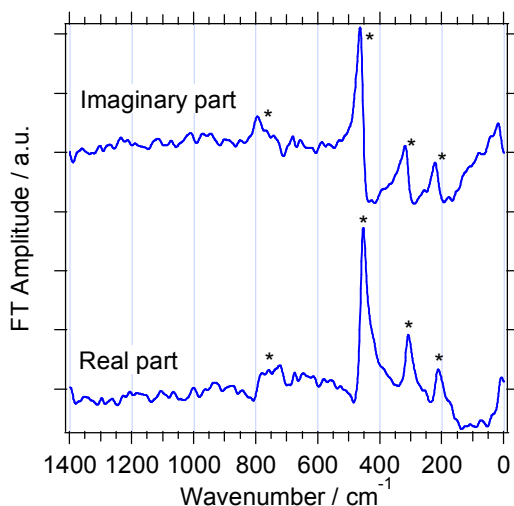


図4：四塩化炭素中でのスパッタTiO₂の測定結果。FRSスペクトルはCCl₄のバルクのラマン活性バンド(*印)による妨害を受ける。

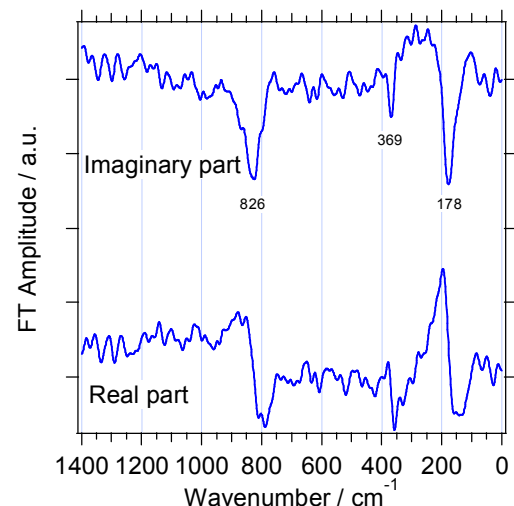


図5：塩酸水溶液(0.1M)中でのTiO₂(110)面のFRSスペクトル。TiO₂表面のフォノンによるバンドが観測された。

References

- [1] Chang, *et al.*, Phys. Rev. Lett., 78 (1997) 4649.
- [2] Watanabe *et al.*, Chem. Phys. Lett., 366 (2002) 606.
- [3] Fujiyoshi *et al.*, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 10636.

- [4] Bovensiepen *et al.*, Phys. Rev. B, 69 (2004) 235417.
- [5] Fujiyoshi *et al.*, Phys. Chem. B, 109 (2005) 8557.
- [6] Yamaguchi and Tahara, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 24211.
- [7] Hirose *et al.*, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 13063.