

1D07

HD-VSFG 分光法による液体ベンゼンからの和周波発生機構の研究

(理研・田原分子分光¹、東大院・理²)

松崎 維信^{1,2}、二本柳 聡史¹、山口 祥一¹、永田 敬²、田原 太平¹

【序】振動和周波発生分光法は界面に存在する分子の振動スペクトルを選択的に検出する手法として、広く用いられている。この手法では IR 活性かつラマン活性な振動モードが検出されるため、ベンゼンのような対称心のある分子では、交互禁制律のために通常、和周波発生は起こらないと考えられる。しかし、実際にはベンゼン / 空気界面で和周波発生が起こることが知られており、ヘテロダイク検出振動和周波発生スペクトルが Hommel と Allen により報告されている[1]。本研究では、ヘテロダイク検出振動和周波発生 (HD-VSFG) 分光法[2]を用い、液体ベンゼンからの和周波発生の機構を明らかにすることを目指した。

【理論】対称心のある分子は、電気双極子近似のもとでは和周波発生を起こさないが、四極子の寄与まで考えると和周波発生を起こすことが示せる。四極子の寄与は電場の空間微分の大きさに比例するため、大きな電場勾配の存在する界面においては四極子により無視できない大きさの和周波光が発生する可能性がある。我々は最近、理論的に、このようにして発生する和周波電場は quad1、quad2、quad3 という 3 つの項の和で表せることを示した[3]。これらは各々異なる振動モードに対して振動共鳴することができ、quad1 では界面分子の IR 活性モード、quad2 では界面分子のラマン活性モード、quad3 ではバルク分子の IR 活性モードが検出される。SSP、SPS、PSS、PPP の 4 種類の偏光配置 (3 つの文字は順に和周波光、可視光、および赤外光の偏光を表す) ではこれら 3 項のうちそれぞれ異なる項が和周波発生に関与しており、表 1 (左) のようにどの偏光を用いるかによって異なる振動モードが検出されると予測できる。

【実験】測定には、本研究室で開発したヘテロダイク検出振動和周波発生分光装置[2]を用いた。狭帯域な可視光 (中心波長 795 nm、半値全幅 6 cm⁻¹) と広帯域な赤外光 (2600-3400 cm⁻¹) をベンゼン / 空気界面に照射し、発生した和周波光をヘテロダイク検出することにより、IR およびラマンスペクトルと直接比較可能な Im $\chi^{(2)}$ スペクトルを得た。面内等方的な界面に対して可能な全ての偏光配置 (SSP、SPS、PSS、PPP) で測定した。

表 1. 各々の偏光において、四極子による寄与を考えたときに観測されると理論的に予測される振動モード (左) と、実際に実験的に観測された振動モード (右) [界面・IR: 界面分子の IR 活性モード、界面・ラマン: 界面分子のラマン活性モード、バルク・IR: バルク分子の IR 活性モード]

	理論による予測	実験結果
SSP	界面・ラマン (quad2)、バルク・IR (quad3)	界面・ラマン、バルク・IR
SPS	界面・IR (quad1)、バルク・IR (quad3)	バルク・IR
PSS	バルク・IR (quad3)	バルク・IR
PPP	界面・IR (quad1)、界面・ラマン (quad2)、 バルク・IR (quad3)	界面・IR、界面・ラマン

【結果と考察】 図 1 に示すような $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトルが得られた。ピーク波数をバルク液体ベンゼンの IR およびラマンスペクトルと比較したところ、IR スペクトルと 2 cm^{-1} 以内の精度でよく一致するバンドのほかに、IR スペクトルともラマンスペクトルとも波数が一致しないバンドがあることが分かった。IR スペクトルと一致するバンドはバルク液体ベンゼンの IR 活性モードに帰属できる。また、波数の一致しないバンドに関して液体 [1]・気体 [4, 5] のベンゼンのスペクトルと比較したところ、これらのバンドは液体・気体での対応するバンドのちょうど中間の波数を持つことが分かった。したがって、これらのバンドはベンゼン / 空気界面に存在するベンゼン分子の IR およびラマン活性モードに帰属できると考えられる。

上記の帰属に基づき、各々の偏光についてどの振動モードが観測されているかをまとめたのが表 1 (右) である。理論による予測とよく一致していることが分かる。例えば、PSS 偏光ではバルク液体ベンゼンの IR 活性モードしか観測されないと理論的に予測されているが、実験でも実際にそうなっている。また、界面ベンゼンのラマン活性モードは SSP 偏光と PPP 偏光でのみ観測されると理論的に予測されているが、これも実験結果と一致している。以上の結果は、液体ベンゼンによる和周波発生には四極子が大きく寄与していることを強く示唆している。

【参考文献】

- [1] E. L. Hommel, and H. C. Allen, *Analyst*, **128** (6), 750 (2003).
- [2] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, **130** (20), 204704 (2009).
- [3] S. Yamaguchi, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **134** (18), 184705 (2011).
- [4] S. N. Thakur, L. Goodman, and A. G. Ozkabak, *J. Chem. Phys.*, **84** (12), 6642 (1986).
- [5] R. H. Page, Y. R. Shen, and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **88** (9), 5362 (1988).

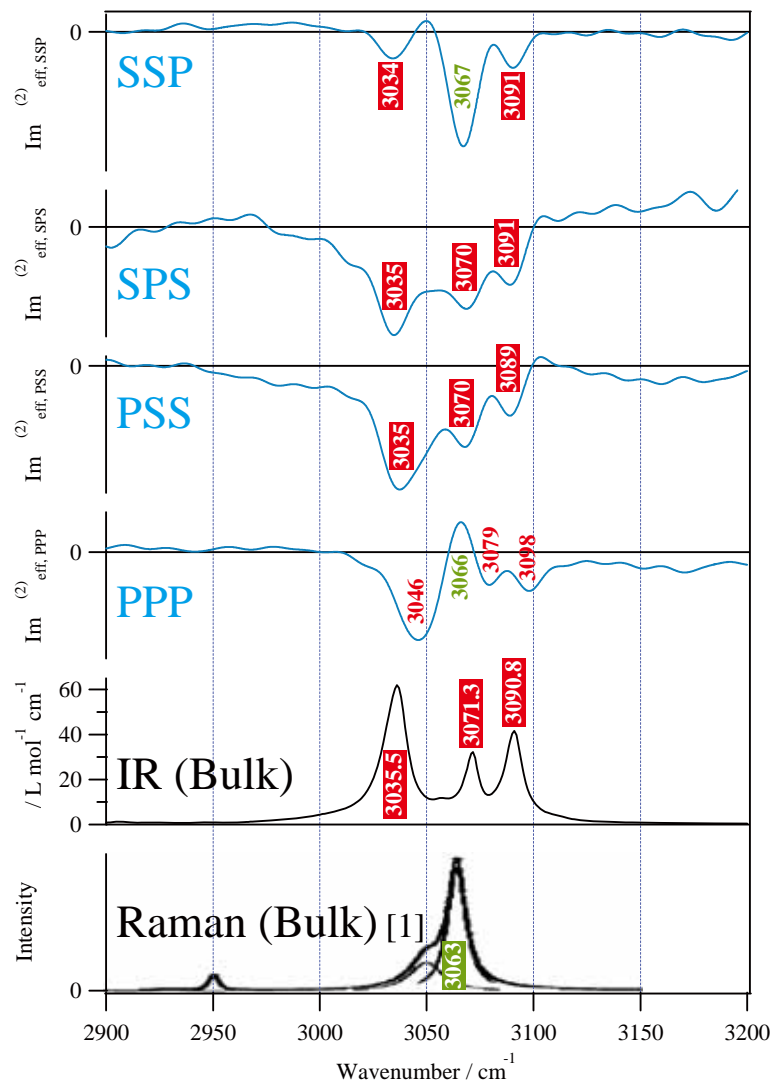


図 1. ベンゼン / 空気界面の $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトル(青線)と、バルク液体ベンゼンの IR およびラマンスペクトル(黒線)。ピーク波数の色は**界面ベンゼンの IR 活性モード**、**界面ベンゼンのラマン活性モード**、**バルク液体ベンゼンの IR 活性モード**、および**バルク液体ベンゼンのラマン活性モード**に対応する。