

ベンゼンの CH 伸縮振動の IVR におよぼす 置換基導入効果の研究

(広島大院理) ○吉水稔, 江幡孝之, 井口佳哉, 日下良二

【序】

一般に CH 伸縮振動は CH 変角振動の倍音と Fermi 共鳴するために、CH 伸縮振動の赤外スペクトルには、CH 基の数よりもより多くのバンドが観測される。この Fermi 共鳴は分子内振動エネルギー再分配(IVR)につながる重要な相互作用である。そこで我々はベンゼンをはじめとした芳香族分子の CH 伸縮振動の IVR の研究を行った。

これまでの研究で、気相条件でベンゼンの CH 伸縮振動は分子内振動エネルギー再分配(IVR)しないことが分かっている¹。一方、ベンゼンに OH 基を導入したフェノールの CH 伸縮振動は 5ps 以下の寿命で IVR することが報告されている²。そこで本研究では、一置換ベンゼンのフルオロベンゼン、クロロベンゼン、およびトルエンの CH 伸縮振動の Fermi 共鳴および IVR について対称性および振動状態密度の観点から調べた。

【実験】

①IR スペクトルの観測

超音速ジェットで冷却した気相ベンゼン、フェノール、フルオロベンゼン、クロロベンゼン、およびトルエンの CH 伸縮振動について、IR-UV dip スペクトルにより Fermi 共鳴を調べた。図 1 の上側に IR-UV dip スペクトルの励起スキームを示す。まずナノ秒レーザーによる共鳴 2 光子イオン化(R2PI)で S_0 の $v=0$ 状態のポピュレーションをモニターする。その条件下で波長可変赤外光を UV パルスより 50ns 早く入射し波長掃引し信号強度の dip として IR スペクトルを得た。

②IVR 測定

図 1 の下側にピコ秒 IR-UV pump-probe 法のスキームを示す。ピコ秒赤外パルスで超音速分子線中の各分子の CH 伸縮振動準位に励起し、その後遅延時間 Δt をおいてピコ秒紫外パルス入射した。励起された振動準位は共鳴二光子イオン化により観測し、一方 IVR した準位は $v'-v''$ 遷移を利用した二光子イオン化で検出した。遅延時間を固定し、プローブ波長を掃引することにより、過渡紫外スペクトルを得た。過渡紫外スペクトルに現われた各バンドにプローブ波長を固定し遅延時間を変化させることにより、各準位におけるポピュレーションの時間発展を観測した。

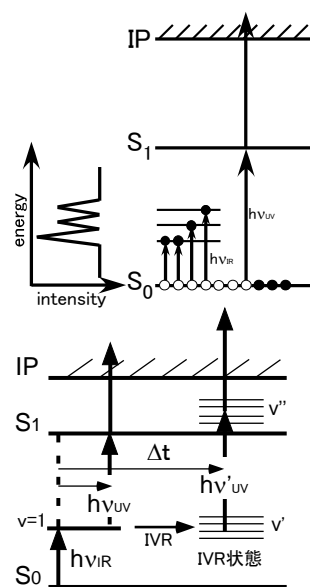


図1 励起スキーム

【結果と考察】

[1]IR スペクトル

図 2 にベンゼン、フェノール、フルオロベンゼンおよびトルエンの CH 伸縮振動領域の IR-UV 二重共鳴スペクトルを示す。対称性からベンゼンには IR 活性な振動(ν_{20})が 1 本であるのに対して実際には 3 本のバンドが観測される。また、フェノールおよびフルオロベンゼンについては、CH 結合が 5 本しかないにも関わらず、10 本以上のバンドが、トルエンについてもフェニル基側の CH 結合は 5 本しか持たないが 10 本以上のバンドが観測された。このことよりベンゼンやすべての一置換ベンゼンの CH 伸縮振動は Fermi 共鳴していると結論される。

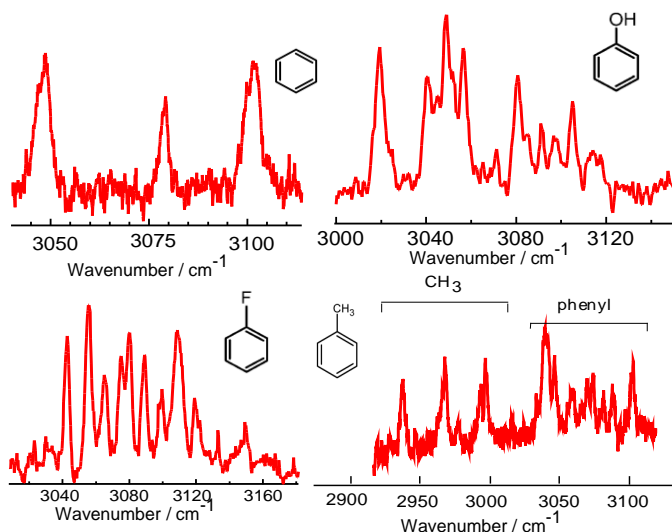


図2 ベンゼン,フェノール,フルオロベンゼンおよび
トルエンの CH 伸縮振動領域の IR スペクトル

[2]IVR

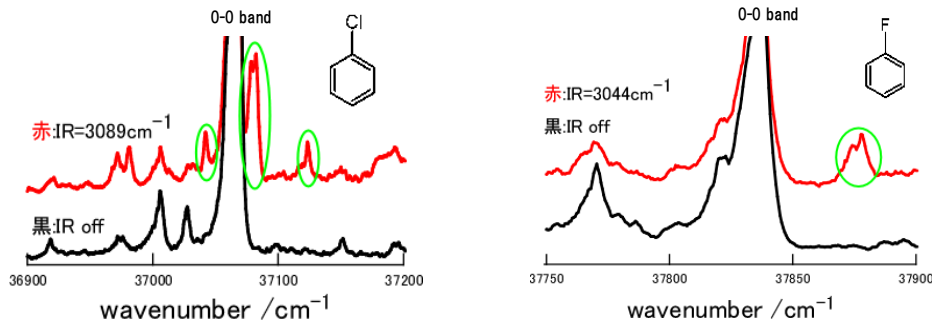


図3 IR照射時の電子スペクトル 左：フルオロベンゼン 右：クロロベンゼン

図3にナノ秒レーザーで観測したフルオロベンゼンとクロロベンゼンのCH伸縮振動をIR光で励起後の電子スペクトルを示す。図中の○で囲んだ部分に、IRを照射しなかった場合の電子スペクトルには見られなかったシャープなバンドが観測された。これはCH₁共鳴遷移と帰属され、また、緩和準位からのブロードな遷移が観測されなかったことからフルオロベンゼンおよびクロロベンゼンのCH伸縮振動はナノ秒の時間スケールではIVRしないと結論される。

	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>Fc1ccccc1</chem>	<chem>Clc1ccccc1</chem>	<chem>Oc1ccccc1</chem>
IVR	X	X	X	<5ps
状態密度 /cm ⁻¹	1	31	75	34

表1 各分子のCH伸縮振動のIVR寿命と振動状態密度

表1に各分子のCH伸縮振動のIVRの寿命と振動状態密度を示した。この表よりクロロベンゼンでは5ps以下の寿命でIVRするフェノールと比べて、約2倍の状態密度であるにもかかわらず、IVRしないという結果が得られた。このことよりこれらのベンゼン誘導体のCH伸縮振動のIVRは状態密度だけでは説明できず非調和相互作用に大きな違いがあると結論される。

また、図4にピコ秒レーザーで観測した、トルエンのフェニル基側のCH伸縮振動を励起後の電子スペクトルを示す。スペクトル中のΔt=+13psでは、(A)で示した34710cm⁻¹にCH₁⁰のバンドが現われ、遅延時間とともに消失する。一方35200cm⁻¹より高波数側にはブロードなバンドが現われ時間とともに強くなる。そこで図5に図4中(A)のCH₁⁰バンドおよびブロードなバンド(36360cm⁻¹)にレーザーの波長を固定し、遅延時間を変化させることで得たポピュレーションの時間発展を示す。

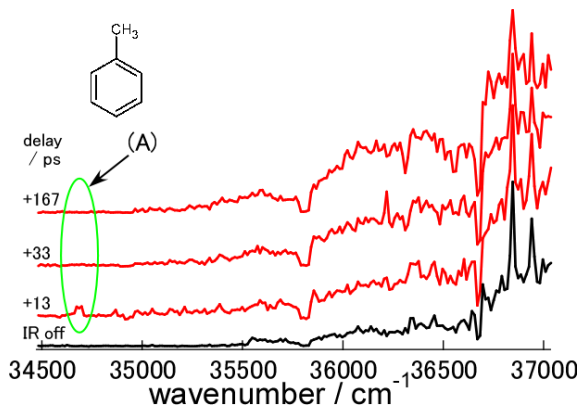


図4 トルエンのCH伸縮振動励起後の各遅延時間における過渡紫外スペクトル

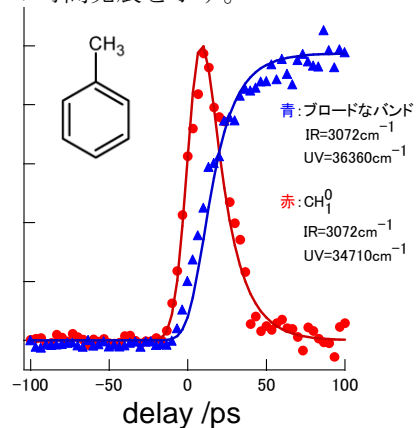


図5 トルエンのCH伸縮振動励起後の(A)のバンドとブロードなバンド(36364cm⁻¹)の時間発展

図5のスペクトルより、トルエンのフェニル基側のCH伸縮振動は14psの寿命でIVRすることが分かった。

これらの結果から、どの一置換ベンゼンもFermi共鳴が起きているがそこからのIVRが進むには、置換基が構造をもつことが必要であると言える。

【参考文献】

- ¹T. Ebata, M. Kayano, S. Sato, N. Mikami, J. Phys. Chem.A 105, 8623 (2001)
- ² Y. Yamada, T. Ebata, M. Kayano, N. Mikami, J. Phys. Chem. 120, 7400 (2004)