

## 4P-015

### 赤外-紫外二重共鳴分光法によるフルオロベンゼンの CH 伸縮振動状態の Fermi 共鳴の解析

(広島大院理) 吉水稔, 井口佳哉, 江幡孝之

### Analysis of Fermi-resonance in the CH stretching vibration of mono-substituted benzene by IR-UV double resonance spectroscopy

(Hiroshima Univ.) Minoru Yoshimizu, Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata

#### 【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。そこで我々はフルオロベンゼン(F-Bz)のCH伸縮振動のFermi共鳴についての研究を行った。

これまでの気相の研究<sup>1,2</sup>で、ベンゼンおよびベンゼン一置換体(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>X, X=F,Cl,OH,CH<sub>3</sub>)のCH伸縮振動はFermi共鳴を示し、さらにベンゼンおよび置換基が単原子(X=F,Cl)の場合CH伸縮振動はIVRしないが、置換基が複数の原子で構成される場合(X=OH,CH<sub>3</sub>)、CH伸縮振動はそれぞれ12ps, 10psの寿命でIVRすることが分かっている(表1)。この原因として我々は、構造を持った置換基と隣接するCH基との距離が近くなり、両者の間にthrough space相互作用が発生し、非調和相互作用が強まるためと結論づけた。一方、置換基が単原子の場合では、対称性が高くなることと置換基と隣接するCH基との距離が遠いため、両者の間の非調和相互作用が弱くなり、IVR速度が著しく変化すると考えられる。






					
Fermi resonance	○	○	○	○	○
IVR	×	>100ns	>100ns	12ps	10ps

表1 これまでの結果

このCH伸縮振動のIVRにおいて基本となるのがFermi共鳴である。Fermi共鳴はIVRに繋がる低次の非調和カップリングであるが、これまでCH伸縮振動とFermi共鳴する準位の解析はほとんど行われていない。そこで最も単純なF-BzのFermi成分を解明することで、IVRの第一段階の解明に繋がると我々は考えた。そこで本研究では超音速分子線中のF-Bz分子に赤外-紫外二重共鳴分光法を用いることで、F-BzのCH伸縮振動のFermi共鳴の解明を目指した。

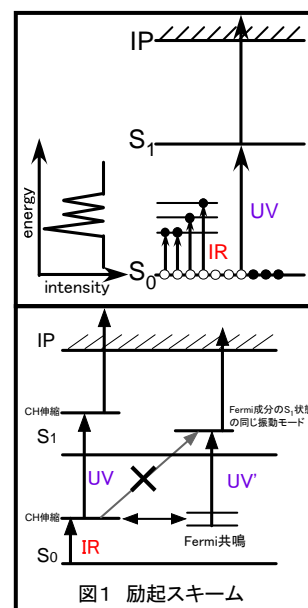
#### 【実験】

##### [1] IR スペクトルの観測

超音速ジェットで冷却したF-BzのCH伸縮振動について、IR-UV dip スペクトルによりFermi共鳴の有無を調べた。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<sub>0</sub>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100ns早く入射し波長掃引することで信号強度のdipとしてIRスペクトルを得た。

##### [2] Fermi共鳴成分の観測

F-BzのCH伸縮振動のFermi共鳴成分を、IR-UV二重共鳴分光法により観測した。図1の下側にIR-UV二重共鳴分光法の励起スキームを示す。まず[1]で得られたピークに波長を合わせたIRパルスによりCH伸縮振動を振動励起する。その100ns後にUVパルスを照射し波長掃引するこ



とで IR 励起準位からの R2PI 電子スペクトルを得る。このとき、もし CH 伸縮振動が他の準位と Fermi 共鳴していれば、 $S_0$  状態の CH 伸縮振動準位は Fermi 成分の振動のキャラクターをもつので  $S_1$  状態の同じ振動モードへの遷移が観測され、Fermi 共鳴する振動モードを決定できる。

## 【結果と考察】

### [1] IR スペクトル

図2に F-Bz の CH 伸縮振動領域の IR-UV dip スペクトルを示す。スペクトルから分かるように7本のバンドが得られた。またバンド⑦には少なくとも2本のバンドが含まれている。F-Bz は赤外活性な CH 伸縮振動は3つしかないにもかかわらず、それよりも多いバンドが得られたことから F-Bz の CH 伸縮振動は Fermi 共鳴していると結論付けられる。

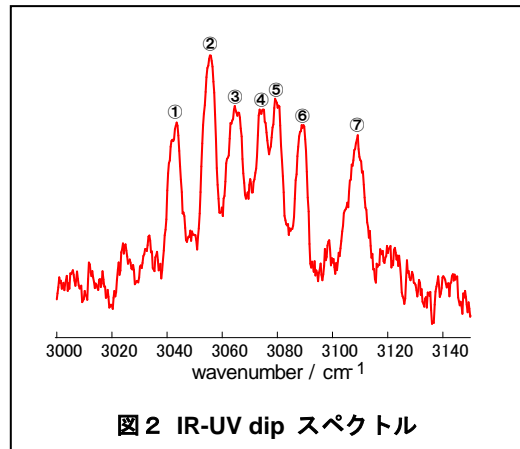


図2 IR-UV dip スペクトル

### [2] Fermi 成分の解析

図3に【実験】の[2]の方法で得た IR-UV 二重共鳴スペクトルを示す。スペクトルは複雑な構造を示しているが、まず図3中の□と□で囲んだ部分のバンド A,B に注目した。A,B はそれぞれ  $35623 \sim 35691 \text{ cm}^{-1}$ ,  $35672 \sim 35736 \text{ cm}^{-1}$  に現れており、励起 IR レーザー波数に対して系統的にシフトしている。図1下側のスキームに示す  $S_1$  状態の振動状態の振動数は

$$(S_1 \text{ 状態の振動準位の振動数}) = (\text{遷移振動数}) - (0,0 \text{ バンド振動数}) + (\text{IR 励起振動数}) \cdots \text{式(1)}$$

という式で表される。A,B のバンドについて、式(1)を用いて  $S_1$  状態の振動準位の振動数を計算するとそれぞれ、 $904 \text{ cm}^{-1}$ ,  $951 \text{ cm}^{-1}$  と求められた。これらの  $S_1$  状態の振動モードは、 $904 \text{ cm}^{-1}$  の振動が CH 面内変角振動 ( $\nu_8$ ),  $951 \text{ cm}^{-1}$  の振動が環呼吸振動 ( $\nu_9$ ) と帰属された (図4)<sup>3</sup>。従って  $S_0$  状態において CH 伸縮振動は  $\nu_8$  ( $1023 \text{ cm}^{-1}$ ) と  $\nu_9$  ( $1009 \text{ cm}^{-1}$ ) が含まれた結合音 ( $\nu_8 + \nu_9 + \nu_x$ ) と Fermi 共鳴していることが分かった。

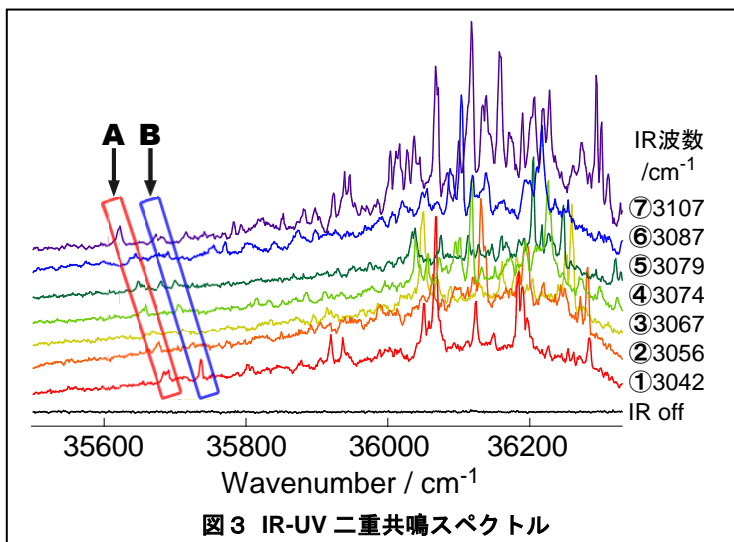


図3 IR-UV 二重共鳴スペクトル

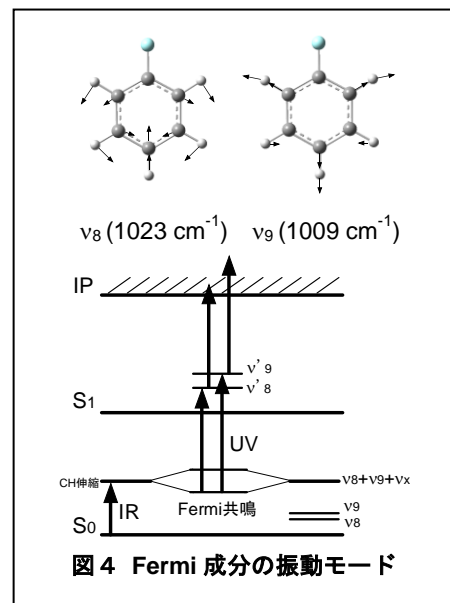


図4 Fermi 成分の振動モード

## 【参考文献】

1. T. 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)
3. P. Bulter, D. B. Moss, H. Yin, T. W. Schmidt, S. H. Kable, J. Chem. Phys. 127, 094303 (2007)