

[序]超音速ジェット中の気相アニリンと、その水素結合クラスターの幾何構造の研究は NH 振動の赤外吸収スペクトルの解析を元に、これまで詳しく研究が行われてきたが、その振動緩和ダイナミクスの研究例は非常に少ない。図 1 に赤外 - 紫外二重共鳴分光で観測した気相アニリンの $2900\text{--}3600\text{cm}^{-1}$ 領域の赤外スペクトルを示す。 $3000\text{--}3150\text{cm}^{-1}$ 領域には CH 伸縮振動、 $3400\text{--}3500\text{cm}^{-1}$ には 2 本の NH 伸縮振動バンドが現われている。本研究で

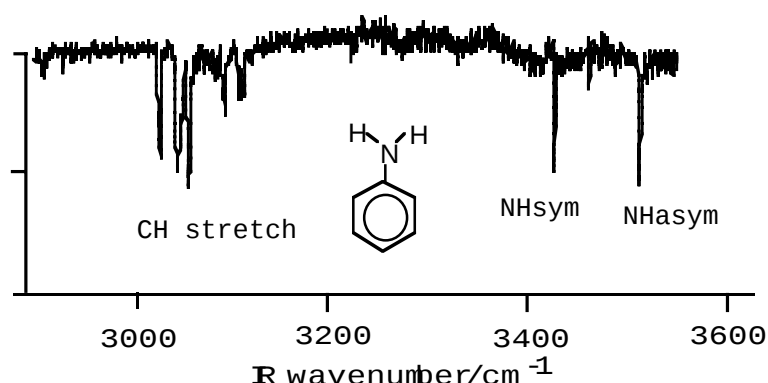


図 1、超音速ジェット中の気相アニリンの赤外スペクトル

は、ピコ秒レーザーを用いた、赤外—紫外ポンプ - プローブ法により、CH、NH 伸縮振動の分子内振動エネルギー再分配 (IVR) の直接観測を行い、IVR 速度を求めると同時に同位体効果の観測等から IVR カップリング機構を明らかにすることを目的とした。

[実験] パルス巾 14 ピコ秒の波長可変赤外パルス ($h\nu_{\text{IR}}$) で超音速分子線中のアニリンの CH、NH 伸縮振動を励起した後、遅延時間において紫外パルス ($h\nu_{\text{UV}}$) を照射し、赤外励起した CH、NH 振動準位を 1+1 共鳴イオン化で、また IVR で生成した振動準位 (ν'') を、 $\nu' - \nu''$ 遷移でイオン化した。生成したイオンは質量選別した後、チャンネルトロンで検出した。

[結果] (1) CH 伸縮振動: CH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルには、約 10 本のバンドが現われ複雑な様相を示している。このような多数のバンド (CH 振動子の 2 倍) が現われる理由は、CH 伸縮振動領域において強い Fermi 共鳴が存在するためである。そこで、赤外レーザーを 3055cm^{-1} の振動バンドのピークに固定して振動励起し、その後の振動緩和を測定した結果を、図 2 に示す。レーザーパルス巾を考慮した fitting から、 CH^0_1 バンドは装置関数の限界である 5 ps 以内の寿命で減衰し、それに伴って IVR

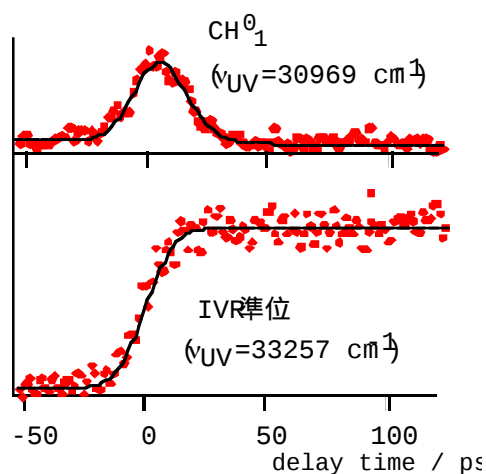


図 2、CH準位を励起した場合のIVR

で生成した準位からの遷移に対応するブロードなバンドも時定数 5 ps 以内の立ち上がりを示した。この速い CH 伸縮振動の IVR は、約 15cm^{-1} のエネルギー巾を持つピコ秒赤外パル

スにより Fermi 共鳴で現われた複数のバンドをコヒーレントに励起したことによる干渉に加へ、それぞれの準位がより高密度の bath mode に緩和するため、と考えられる。

(1) NH 伸縮振動：アニリンの NH 伸縮振動は、図 1 から分かるように、sym.と asym.の 2 つ存在するが、赤外レーザーの強度の都合により、sym.についてのみ観測を行った。図 3 (a) に、アニリン (アニリン-h₇) の NH_{sym} を励起した場合の振動緩和の結果を示す。レーザーパルス巾を考慮した fitting から NH⁰₁ バンドは 11 ps の寿命で指数間的に減衰し、それに伴って IVR で生成した準位から遷移に対応するブロードなバンドも 11 ps の時定数の立ち上がりを示した。従って、アニリン (アニリン-h₇) の NH_{sym} の IVR 速度を $9.1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ と決定した。

NH_{sym} の IVR 速度は、すでに報告したフェノールの OH 伸縮振動の IVR 速度 $7.1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ と比較的近いことが分かった。また我々は、フェノールの OH 伸縮振動の IVR において CH 伸縮振動が doorway state の役割を果たしていることを報告している⁽¹⁾。そこで、アニリンの NH 伸縮振動の IVR においても同様に CH 伸縮振動が doorway state の役割を果たしているかどうかを確認する目的で、すべての CH 基を重水素置換したアニリン(アニリン-d₅)の NH_{sym} の IVR 速度を測定した。その結果を、図 3 (b)に示す。解析の結果、アニリン-d₅ の NH_{sym} の IVR 寿命は 25 ps (IVR 速度 $4.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) であることが分かった。この同位体置換による IVR 寿命の伸びは、フェノールの OH 伸縮振動の IVR 寿命が、CH 基を重水素置換することによって 14 ps から 80 ps と伸びたことと定性的に一致し、アニリンにおいても CH 伸縮振動を含む準位が doorway state の役割を果たしていると結論した。

さらに、フェノールの OH 振動とアニリンの NH 振動の IVR において、CH 振動を含む振動準位 (doorway state) への緩和が、全体の IVR 速度にどの程度寄与しているかを見積もった。その結果、フェノールの OH 振動から CH 振動を含む準位に IVR する速度は、 $5.8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 、アニリンの NH 振動から CH 振動を含む準位に IVR する速度は $5.1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ となり、両分子において CH 伸縮振動を含む準位がほぼ同程度の doorway state の役割をしていることが明らかになった。

(1) 山田勇治、榎野正一、江幡孝之、三上直彦、分子構造討論会 (2002) 3C06

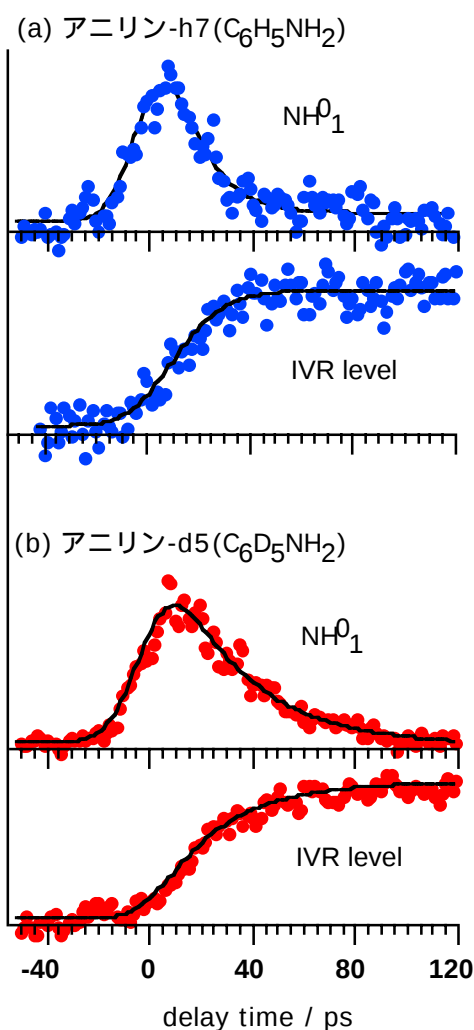


図 3、アニリン-h7、アニリン-d5の NHsymを励起した場合のIVR時間変化