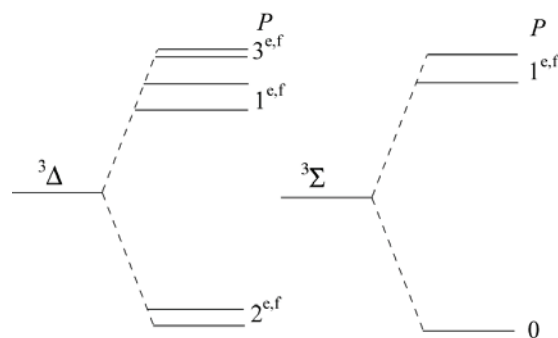


## 【序】

遷移金属にカルボニル CO が一つ配位した短寿命の M-CO は触媒化学の観点から興味深い反応中間体である。また星間分子として観測される可能性もありマイクロ波スペクトルの観測は重要である。FeCO の配位結合の性質を理解するために多くの理論研究がなされ、さまざまなレベルでの計算がおこなわれたが、電子基底状態が  $^3\Sigma$  状態かもしくは  $^5\Sigma$  状態かが計算手法によって異なる。Noro らの MR-SDCI 法によると、 $^3\Sigma$  の方が  $^5\Sigma$  よりも 0.42kcal/mol 安定であると報告しているが<sup>1)</sup>、Rica らの CCSD(T)法では、逆に  $^5\Sigma$  の方が  $^3\Sigma$  よりも 0.42kcal/mol 安定になると報告している<sup>2)</sup>。近年、Nagashima らによる精度の高い *ab initio* 計算がおこなわれ  $^3\Sigma$  状態が  $^5\Sigma$  状態より 1.21kcal/mol 安定と報告されている<sup>3)</sup>。

FeCO ラジカルの実験としては、Tanaka らは Fe(CO)<sub>5</sub> を ArF エキシマーレーザーで光解離によって FeCO を生成し、時間分解ダイオードレーザー分光法により、実験的に初めて FeCO の電子基底状態は  $^3\Sigma$  であると決定した<sup>4)</sup>。 $\nu_1$  CO バンドの振動数は 1 946.470 60(20)cm<sup>-1</sup> と決定された。また、FeCO<sup>-</sup> の陰イオン光電子分光実験<sup>5)</sup>によって、 $^5\Sigma$  は  $^3\Sigma$  よりも 1135±25cm<sup>-1</sup> 上に存在すると報告されている。 $^3\Sigma$  状態の  $\nu_2$  変角振動数は 330±50cm<sup>-1</sup>、 $\nu_3$  FeC 伸縮振動数は 460±15cm<sup>-1</sup> と報告されている。Tanaka らは Fe(CO)<sub>5</sub> を直流放電することによって FeCO ラジカルを生成し、振動基底状態の回転線をミリ波領域で測定した<sup>6)</sup>。また、Nakamura らは同様の方法で FeCO の  $\nu_2$  振動基底状態の  $P=0^{e,f}, 1^{e,f}, 2^{e,f}$  の 6 つのすべての状態における純回転遷移を測定した<sup>7)</sup>。Sakamoto らは Fe(CO)<sub>5</sub> の光解離により FeCO を生成し、 $\nu_3$  振動励起状態の  $\Omega=0, 1^{e,f}$  のスピン成分の回転遷移を観測した<sup>8)</sup>。

FeCO の電子基底状態は  $^3\Sigma$  であるので、スピンおよび軌道各運動量の z 軸への射影成分はそれぞれ、 $\Sigma=0, \pm 1, \Lambda=0$  をとる。さらに、 $2\nu_2$  振動基底状態は振動の角運動量  $\mathbf{G}$  をもつ。 $\mathbf{G}$  の射影成分  $\ell$  は  $\ell=0, \pm 2$  をとるので、 $\Lambda+\ell=0, \pm 2$  が生じる。よって、 $2\nu_2$  振動励起状態には  $^3\Sigma$  状態(0)と  $^3\Delta$  状態( $\pm 2$ )が存在する(Fig.1)。これらの準位はさらにスピンスピン相互作用によって  $P=\Lambda+\ell+\Sigma$  でラベルされる準位に分裂し、 $^3\Sigma$  状態は  $P=0, 1^{e,f}$  の 3 つに、 $^3\Delta$  状態は  $P=1^{e,f}, 2^{e,f}, 3^{e,f}$  の 6 つの準位に分裂する。 $^3\Sigma$  状態と  $^3\Delta$  状態はどちらがエネルギーが高いかわかっていない。

Fig.1  $2\nu_2$  振動励起状態の微細構造

今回 FeCO の  $2\nu_2$  振動励起状態における純回転遷移の観測を試みたので報告する。

## 【実験】

振動励起状態の測定は常温気相中で行った。測定セルは光路長 1.8 m、直径 100 mm のパイレックス製である。セルの両端からバッファーガスの Ar を 5Pa、それよりも内側から Fe(CO)<sub>5</sub> を 1Pa 導入し、セル中央部から排気した。セルの一端から ArF エキシマーレーザーの紫外光を入射し光解離反応により FeCO を生成させた。他端から 293~328 GHz のミリ波をセルに入

射し FeCO の純回転遷移を測定した。ミリ波の強度は InSb 検出器で検出し、その信号を紫外光の照射に同期してコンピュータで 2 重ゲート積算した。

### 【結果と考察】

289~315 GHz 領域において、 $v_3$  状態の回転遷移と同程度の吸収強度を持ち、 $2v_2$  振動励起状態の回転遷移と思われる 2 つのシリーズの回転遷移を回転量子数  $J$  について計 9 本 ( $J=34 \leftarrow 33 \sim 38 \leftarrow 37$ ,  $J=33 \leftarrow 32 \sim 36 \leftarrow 35$ ) 測定した。一例として、 ${}^3\Delta$  のシリーズの  $J=36 \leftarrow 35$  のスペクトルを Fig.2 に示す。Fig.3 に測定されたピークの位置と相対強度を示した。横軸は観測周波数を  $J(J+1)$  で割った値であり、有効回転定数に相当する。G.S. と  $v_2$  振動励起状態の  $P=1^{e,f}$  の回転定数の平均の差は振動回転定数  $\alpha_2$  (8.501 5 MHz) だけ離れている。今回観測された有効回転定数 ( $B_{\text{eff}}$ ) が 4310 MHz のシリーズと  $v_2$  振動励起状態の  $P=1^{e,f}$  の回転定数の平均の差も 10.264 5 MHz で  $\alpha_2$  の値に近い。

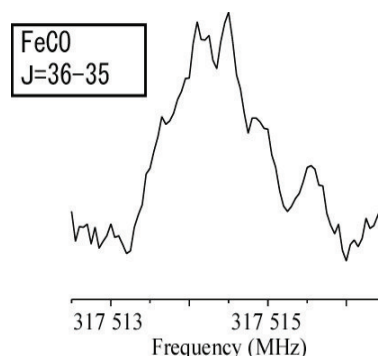


Fig.2  $2v_2$  振動励起状態  ${}^3\Delta(J=36-35)$  のスペクトル

また、 ${}^3\Delta$  の  $P=2^{e,f}$  状態と考えた時に予想されるスペクトルのパリティ分裂も観測されなかったため、 $B_{\text{eff}}=4310\text{MHz}$  のシリーズは  ${}^3\Sigma$  の  $P=0$  の可能性が高い。また、回転定数が 4410 MHz 付近の  $2v_2$  振動励起状態のシリーズがもし  ${}^3\Sigma$  のシリーズの一つならば、G.S. の  $\Omega=1^{e,f}$  の回転定数から  $2\alpha_2$  離れた付近に有効回転定数があるはずであるが、Fig.3 をからわかるとおり、有効回転定数は  $v_2$  状態の  $P=0$  or  $2^{e,f}$  の値に近い。よって、 $B_{\text{eff}}=4410\text{MHz}$

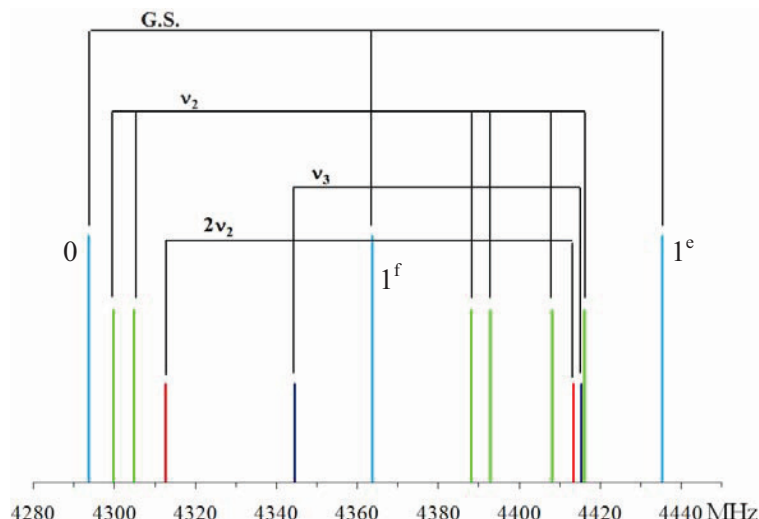


Fig.3 各振動状態における有効回転定数

のシリーズは  ${}^3\Delta$  の  $P=1^{e,f}$  もしくは  ${}^3\Sigma$  シリーズのうちの一つではないかと思われる。

今回測定された 9 本の遷移を最小二乗解析し、2 つのシリーズの実効的な回転定数および遠心力歪定数を  $B_{\text{eff}}=4\,309.71\text{ MHz}$ , 遠心力歪定数を  $D_{\text{eff}}=-4.6\text{ kHz}$ , および  $B_{\text{eff}}=4\,413.79\text{ MHz}$ , 遠心力歪定数  $D_{\text{eff}}=1.25\text{ kHz}$  と決定した。今後さらに測定領域を広げ、 $2v_2$  振動励起状態のすべての回転遷移を観測していく予定である。

- |   |  |
|---|--|
| 1) T. Noro et al, <i>Theor. Chem. Acc.</i> , <b>104</b> , 146(2000) | 2) A. Ricca et al, <i>Theor. Chem. Acc.</i> , <b>106</b> , 314(2001) |
| 3) U. Nagashima et al, 分子構造総合討論会, 4D03(2005)                        | 4) K. Tanaka et al, <i>J. Chem. Phys.</i> , <b>106</b> , 2118(1997)  |
| 5) P. Villata et al, <i>J. Chem. Phys.</i> , <b>98</b> , 7730(1993) | 6) K. Tanaka et al, <i>J. Chem. Phys.</i> , <b>106</b> , 6820(1997)  |
| 7) K. Tanaka et al, 分子構造総合討論会 3A03(1998)                            | 8) 坂元愛 修士論文(2006)  |