

4Pp048 CoCO ラジカルの ν_1 ホットバンドの時間分解 赤外ダイオードレーザー分光

(九大院理) ○池田誠規、疋田利秀、田中桂一、田中武彦

【序】

金属 M に CO が 1 つついた M-CO ラジカルは、金属カルボニル錯体の中でもっとも簡単な錯体であり、その電子状態や幾何構造等を解析することは興味深い。

以前、我々は本研究において赤外ダイオードレーザー分光法を用いて、CoCO の ν_1 基本音を解析した。その結果 CoCO を電子基底状態が $X^2\Delta_i$ のラジカルであることが明らかとなった。また詳細な分子定数を報告した[1]。今回、測定をさらに進め、 ν_1 (CO str., 1974 cm^{-1})、 ν_2 (bend, 424 cm^{-1})、 $2\nu_2$ 、 ν_3 (CoC str., 579 cm^{-1}) 各振動状態からのホットバンドを帰属した。これらを解析し、CoCO ラジカルの平衡構造及び振動構造を解明したので報告する。

【実験】

長さ 2 m のガラスセルの両端から $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ (15-20 mTorr) とバッファガス Ar (600 mTorr) を流して高速排気した。このセルの一方の端からエキシマーレーザー光 (193 nm ArF, 出力 30-80 mJ/pulse) を繰り返し周波数 50 Hz で照射し CoCO ラジカルを生成した。検出用の赤外ダイオードレーザー光を、エキシマーレーザー光と反対側のセルの端から導入した。この赤外光をセル内に組み込まれた White 型多重反射光学系で 12 往復させた後に InSb 検出器で検出した。

【結果】

1949~1991 cm^{-1} の範囲で測定を行い、基底状態及び ν_1 、 ν_2 、 $2\nu_2$ 、 ν_3 振動状態からのホットバンドのシグナルを観測した。図 1 に 1972 cm^{-1} 付近、図 2 に 1963 cm^{-1} 付近のスペクトルを示す。 ν_1 と ν_3 状態からの遷移は 1 本組で観測され、 ν_2 及び $2\nu_2$ 状態からの遷移は ν_2 が縮重変角振動であるためそれぞれ 2 本組及び 3 本組で観測された。

縮重振動によるエネルギー準位の分裂の例として、図 3 に $2\nu_2$ 状態のスピン準位を示す。 $2\nu_2$ 状態はスピン軌道相互作用によって 2 つの準位に大きく分裂($\Omega = 3/2, 5/2$; $|2A| = 970 \text{ cm}^{-1}$) し、さらに振電相互作用により 3 つの準位($P = 1/2, 5/2, 9/2$; $P = \Omega + I$)に分裂している。 $\nu_1 + \nu_2 \leftarrow \nu_2$ ホットバンドにおいては $J = 1.5$ 及び 3.5 から始まる Q -branch が帰属され、観測されたバンドが $P = 3/2, 7/2$ の成分に対応することが確認された。同様に $\nu_1 + 2\nu_2 \leftarrow 2\nu_2$ ホットバンドにおいては図 2 のように $J = 4.5$ から始まる Q -branch が帰属され、 $P = 9/2$ の成分に対応することが確認された。

得られたシグナルはそれぞれ最小自乗解析し分子定数を得た。先に報告した ν_1 基本音の分子定数と今回得られた分子定数を用いて、平衡回転定数($B_e = 4436.46 \text{ MHz}$)などの分光定数を得た (表 1)。また、 $\nu_1 + 2\nu_2 \leftarrow 2\nu_2$ ホットバンドに及び $2\nu_1 \leftarrow \nu_1$ ホットバンドにおけるバンドオリジン及び回転定数の値は、 $\nu_1 + \nu_2 \leftarrow \nu_2$ ホットバンド及び ν_1 基本音の解析結果から予想される値によく一致している。

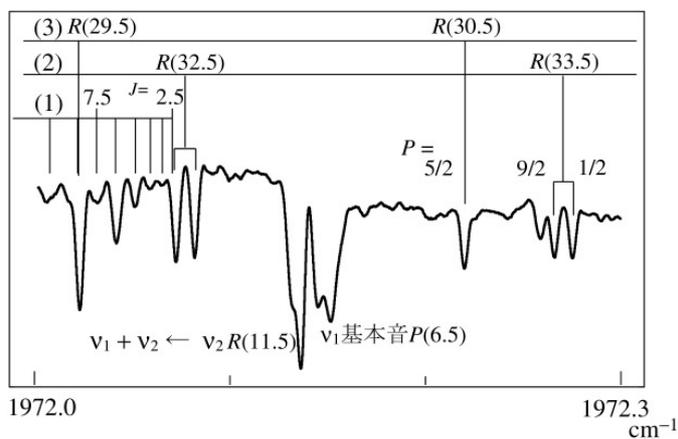


図1 : CoCOの赤外吸収スペクトル(1)

- (1) $\nu_1 + \nu_3 \leftarrow \nu_3$ Q-branch
- (2) $\nu_1 + 2\nu_2 \leftarrow 2\nu_2$ R-branch($P=9/2, 1/2$)
- (3) $\nu_1 + 2\nu_2 \leftarrow 2\nu_2$ R-branch($P=5/2$)

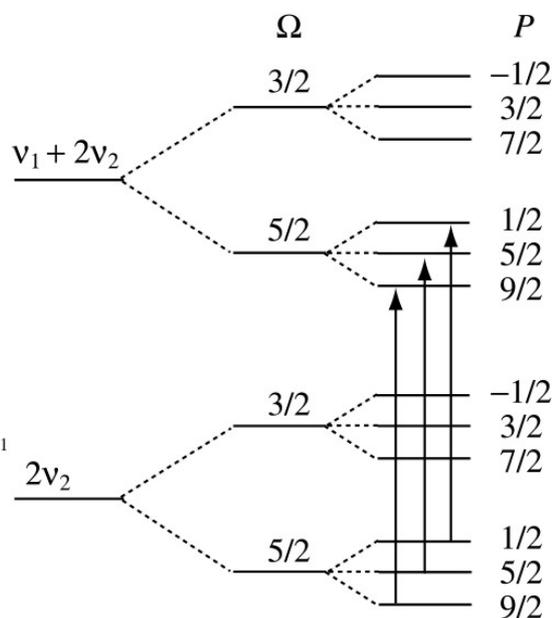


図3: エネルギー準位図

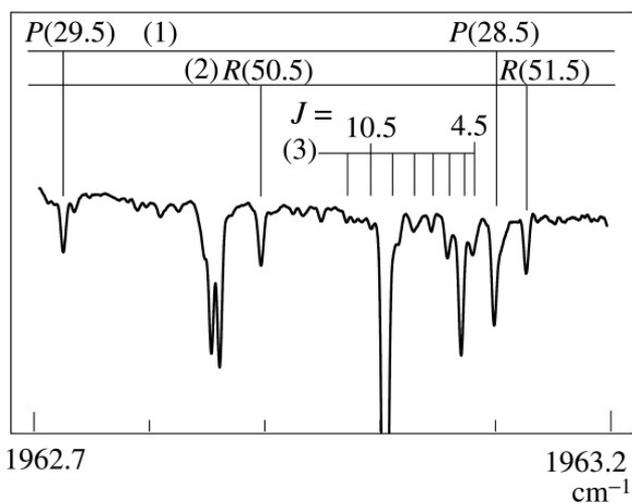


図2: CoCOの赤外吸収スペクトル(2)

- (1) $\nu_1 + \nu_3 \leftarrow \nu_3$ P-branch
- (2) $2\nu_1 \leftarrow \nu_1$ R-branch
- (3) $\nu_1 + 2\nu_2 \leftarrow 2\nu_2$ ($P = 9/2$) Q-branch

B_e	4435.588(51)	MHz
α_1	24.873(54)	
α_2	-12.568(27)	
α_3	17.174(59)	

表1: CoCOラジカルの分子定数