

1D08 CoNO の ν_1 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) ○副島武夫、中島基、池田誠規、田中桂一

【序論】

これまで、我々は FeCO, Fe(CO)₂, CoCO, Co(CO)₂ ラジカルを赤外ダイオードレーザー分光で観測し、電子状態や分子構造を報告した。しかし、遷移金属と NO の錯体分子の研究例は少ない。最近、坂元達¹が CoNO 分子の基底状態、および振動励起状態の純回転遷移を観測し、 $^1\Sigma^+$ の電子基底状態をもつ直線分子であることを報告した。振動バンドの測定は Ne-Matrix 中で²、 ν_1 (NO 伸縮振動) 基本音の振動数が 1794.2 cm^{-1} であることが報告されている。しかし、回転構造を分離した赤外遷移の測定はない。本研究では CoNO を光解離によって生成し、赤外ダイオードレーザー分光法によって ν_1 バンドを観測したので報告する。

【実験】

長さ 2 m のガラスセルに Co(CO)₃NO を 20 mTorr、セルの両側より Ar を 600 mTorr 流し、高速排気した。ArF エキシマーレーザー (~65 mJ, 50 Hz, 193 nm) をセルの片方から入射し、光解離によって CoNO 分子を生成した。反対側より、赤外ダイオードレーザー光を入射し、White 型多重反射光学系により 10 往復させ、過渡吸収を MCT 検出器で検出し 5~100 μs のゲートで時間分解積算した。

【結果と考察】

1774 から 1799 cm^{-1} の範囲で CoNO の ν_1 バンドを測定し、多数のシグナルを得た。スペクトルの一部を図 1 に示す。最も吸収強度の強いシリーズを ν_1 基本音と帰属した。MMW の結果と同時解析し量子数 J を決定し、29 本を $P(58)\sim P(5)$ 、3 本を $R(3)\sim R(6)$ と帰属した。最小自乗解析により、 ν_1 のバンドオリジン $1796.22371(49)\text{ cm}^{-1}$ 、振動回転定数 α_1 $31.325(28)\text{ MHz}$ 等を決定した(表 1)。バンドオリジンは Ne-Matrix 中の値より 2.02 cm^{-1} 大きい。NO 分子の振動数は 1875.972 cm^{-1} である³。一方、CoNO 分子の NO 振動数は 79.74 cm^{-1} 低波数側にシフトしており、これは 4.3%の振動数の低下にあたる。CoCO の CO 伸縮振動 (1794 cm^{-1}) は CO 分子の CO 伸縮振動 (2163 cm^{-1}) に比べて 189 cm^{-1} 低波数側にシフトしている。これは、8.7%の振動数の低下に相当する。この振動数の低下の違いは以下のように説明される。CO の反結合性の $2\pi^*$ 軌道の電子が空なのに対し、NO では反結合性の $2\pi^*$ 軌道に電子が一個入っている。したがって、NO 結合では Co の $3d$ 軌道からの π 逆供与の影響は CO 結合に比べて半分程度である。

MMW による振動回転定数は α_2 (-13.0563 MHz)、 α_3 (19.609 MHz) であり α_1 の値を用いて平衡回転定数 B_e を $4678.037(99)\text{ MHz}$ と決定した。これから r_{NO} を 1.182 \AA に固定²し、Co-N 原子間の平衡核間距離を 1.583 \AA と計算した。一方、CoCO の Co-C 間の平衡核間距離は 1.688 \AA であり、Co-N 間の方が 0.105 \AA 短い。これは CoCO の電子状態は $^2\Delta$ で開殻構造であるのに対し、CoNO の電子状態は $^1\Sigma$ であり閉殻構造をとっている。したがって、Co-N 間が Co-C 間よりも結合が強いためであると思われる。

吸収強度が次に強い 25 組のシグナルを ν_2 からのホットバンドと帰属した。吸収線は I 型相互

¹坂元、林、原田、田中、分子分光研究会 (2004 広島).

²M. Zhou and L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* 104, 3915 (2000).

³J. W. C. Johns *et al.*, *J. Mol. Spec.* 65, 155 (1977).

作用によって2つに分裂している(図1)。MMWの結果との同時解析により、量子数 J を決定し、 $P(57) \sim P(2)$ を18組、 $R(3) \sim R(38)$ を7組帰属した。最小自乗解析によりバンドオリジン $1787.96979(72) \text{ cm}^{-1}$ 等を決定した(表2)。このバンドオリジンは基本音より 8.25 cm^{-1} 低い。また、強度が弱いため ν_1 からのホットバンドの Q -branch は観測されなかった。

この他にも強度の弱いシグナルが152本観測された。これらのシグナルは ν_3 (Co-N伸縮、 620.1 cm^{-1})、及び $2\nu_2$ (534 cm^{-1}) の状態からのホットバンドであると考えられ、現在解析中である。

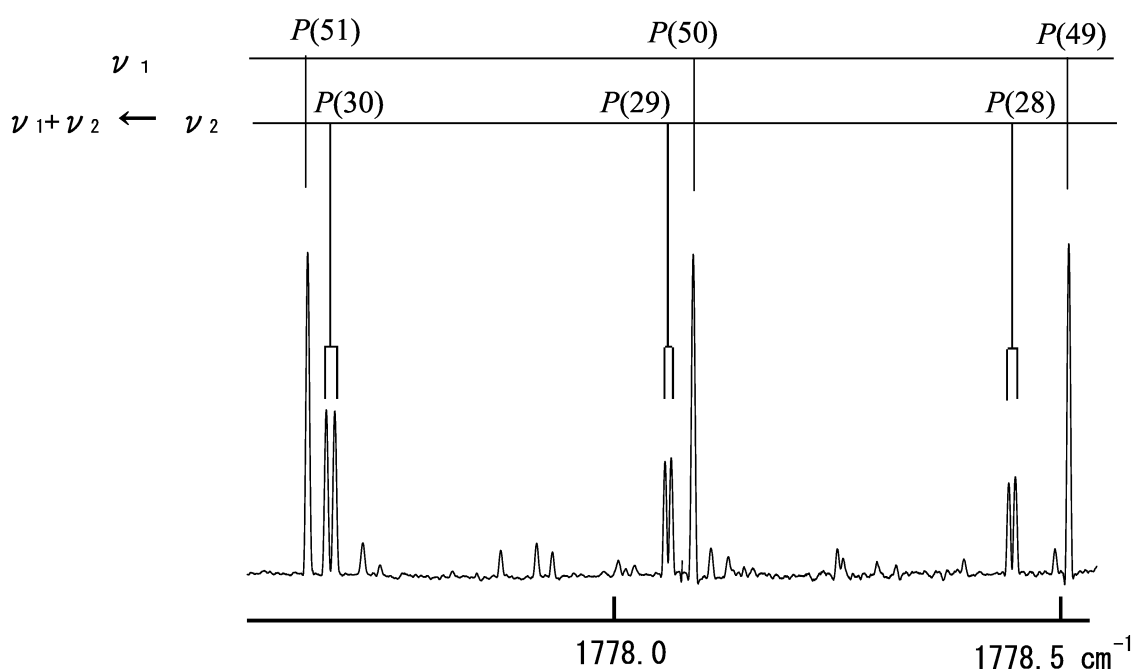


図1 CoNO分子の ν_1 バンドの赤外吸収スペクトル

表1
 ν_1 基本音の分子定数

定数	単位
ν_0	$1796.22371(49) \text{ cm}^{-1}$
B'	$4638.432(25) \text{ MHz}$
D'	$1.1299(80) \text{ kHz}$
B''	$4669.757(29) \text{ MHz}$
D''	$1.1084(13) \text{ kHz}$

() 内は 1σ

表2
 $\nu_1 + \nu_2 \leftarrow \nu_2$ ホットバンドの分子定数

定数	単位
ν_0	$1787.96979(72) \text{ cm}^{-1}$
B'	$4651.981(68) \text{ MHz}$
D'	$1.150(43) \text{ kHz}$
B''	$4682.8100(29) \text{ MHz}$
D''	$1.1415(14) \text{ kHz}$
q'	$5.705(20) \text{ MHz}$
q''	$5.5918(58) \text{ MHz}$
q''_J	$11.4(28) \text{ Hz}$

() 内は 1σ