

【序】

遷移金属にニトロシル NO が一つ結合した短寿命の M-NO 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。M-NO の一種である CoNO の振動準位を図 1 に示す。希ガスマトリックス中の赤外吸収スペクトルの実験¹⁾では CoNO の ν_1 と ν_3 の振動数がそれぞれ 1721 cm^{-1} 、 620.1 cm^{-1} と報告されている。また理論計算¹⁾より ν_2 振動数は 302.9 cm^{-1} と予想されている。 $2\nu_2(\Sigma)$ 準位 (605.8 cm^{-1}) は ν_3 準位と近接しており、互いに Fermi 相互作用している。

我々は既に CoNO 分子の基底状態における純回転スペクトルを超音速ジェット中で測定し、回転定数等の分子定数を決定した。電子基底状態は $X^1\Sigma$ であることが分かった。²⁾

今回更に CoNO の ν_2 , ν_3 , $2\nu_2$ 振動励起状態における純回転遷移を観測したので報告する。

【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 2.7 m、直径 95 mm で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 80 mTorr、それよりも内側から $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を 8 mTorr 入れ、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 CoNO を生成させた。他端から 289~315 GHz のミリ波をセルに入射し CoNO 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、 ν_2 , ν_3 , $2\nu_2$ 振動励起状態における回転遷移を回転量子数 J について 5 本ずつ ($J=29\leftarrow 28\sim 34\leftarrow 33$) 測定した。一例として ν_2 振動励起状態の $J=33\leftarrow 32$ の

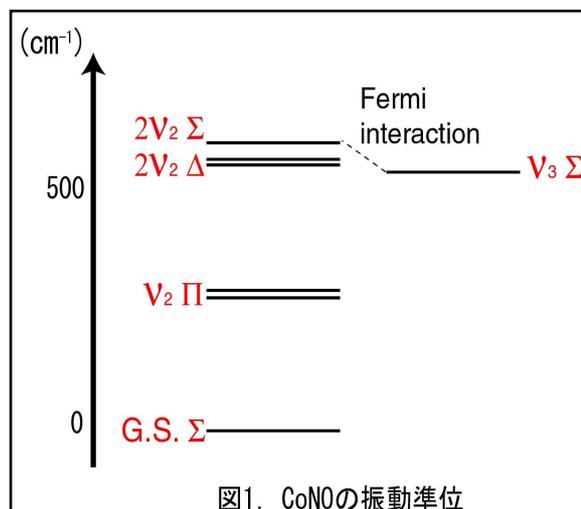
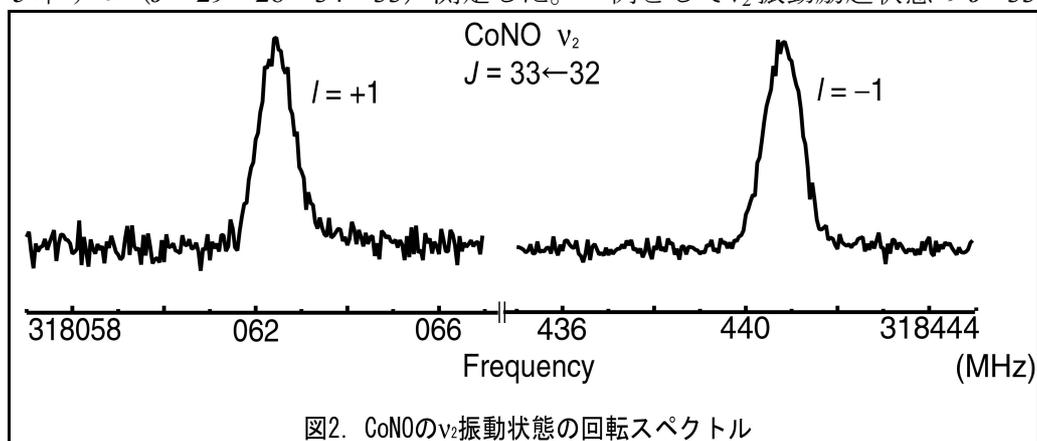
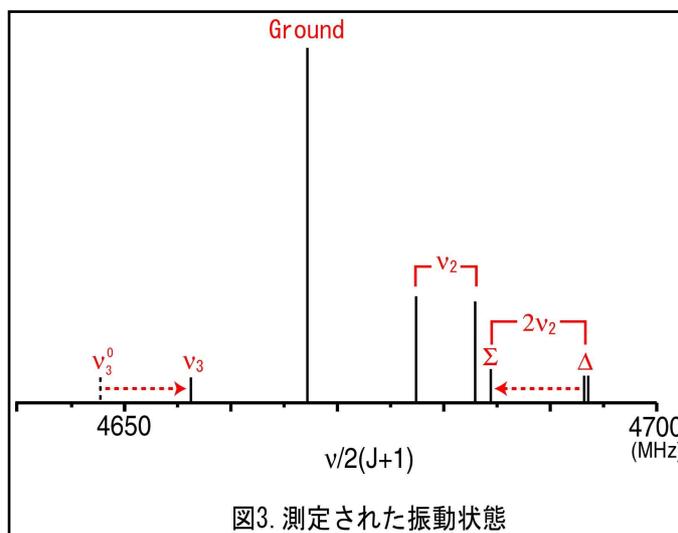


図1. CoNOの振動準位

図2. CoNOの ν_2 振動状態の回転スペクトル

スペクトルを図2に示す。 ν_2 と $2\nu_2(\Delta)$ 振動状態のスペクトルは(2,2)相互作用により1型2重項分裂して観測された。Co核($I_{Co} = 7/2$)の核四極子相互作用による超微細分裂は、今回測定した量子数 J の領域では観測されなかった。図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 $2(J+1)$ で割った値であり、回転定数に相当する。 ν_3 振動準位とのFermi相互作用により $2\nu_2$ 振動状態の Σ 成分の回転定数は、 Δ 成分よりも8 MHzだけ低周波数側にシフトしている。観測スペクトルパターンよりCoNOは直線構造を持つことが明らかである。スペクトル強度より振動温度を計算すると345 Kであった。



得られたスペクトルを最小自乗解析し、各振動励起状態について回転定数、遠心力歪定数及び振動回転定数を決定

した。 ν_2 振動励起状態の1型2重項定数 q_1 は5.5918 MHzと決定された。 q_1 の値と分子内力場計算より ν_2 振動数は 300 cm^{-1} であると見積もられる。

Fermi相互作用により、 ν_3 と $2\nu_2(\Sigma)$ 振動状態の回転定数は次のようにシフトする。

$$B_{\nu_3} = B_{\nu_3}^0 + \delta B \left(\frac{W_{223}}{\Delta E} \right)^2, \quad B_{2\nu_2} = B_{2\nu_2}^0 - \delta B \left(\frac{W_{223}}{\Delta E} \right)^2$$

ここで、 $\delta B = B_{\nu_3}^0 - B_{2\nu_2}^0$ である。 W_{223} はFermi相互作用の大きさを、 ΔE は $2\nu_2(\Sigma)$ 準位と ν_3 準位のエネルギー差を表す。 $B_{2\nu_2}(\Sigma)$ は図中に矢印で示したように、 $B_{2\nu_2}(\Delta)$ から-8.314 MHzシフトして観測された。 ν_3 状態の回転定数は逆方向に同じだけシフトするので、Fermi相互作用を補正した ν_3 状態の回転定数 $B_{\nu_3}^0$ は4650.142 MHzと計算される。この値は平衡回転定数 B_e を計算する際に重要である。 $2\nu_2(\Sigma)$ 状態と ν_3 状態の波動関数の交じり $(W_{223}/\Delta E)^2$ は18%と見積もられた。以前のArマトリックス中の赤外スペクトル¹⁾で ν_3 と帰属された 620.1 cm^{-1} のピークの 1.3 cm^{-1} 高波数側に強度1/3の未帰属ピークが観測されていたが、今回の結果よりこれは ν_3 とのFermi共鳴により観測された $2\nu_2(\Sigma)$ バンドによる吸収と帰属される。

ν_1 振動励起状態については既に赤外スペクトル測定が行われている³⁾。 ν_1 振動励起状態についてもミリ波で測定を行い、平衡回転定数を精密に決定する予定である。

- 1) M. Zhou and L. Andrews, *J. Phys. Chem.*, **A104**, 3915 (2000)
- 2) 坂元愛, 林雅人, 原田賢介, 田中桂一, 田中武彦, 第4回分子分光研究会 (2004)
- 3) 副島武夫, 中島基, 池田誠規, 田中桂一, 分子構造総合討論会 (2004)