

1C03 FeNO ラジカルの基底および振動励起状態のミリ波分光 (九大院理) ○池田 誠規, 中島 基, 林 雅人, 原田 賢介, 田中 桂一

【序】

FeNO ラジカルは Fe に NO 分子が結合した分子種の中で最も簡単な分子であり、これまでに Ar マトリックス中での振動スペクトルおよび DFT 計算の結果が報告されている^{1,2}。FeNO の基底状態は DFT 計算によると $^2\Delta_i$ の直線構造、もしくは $^4A''$ の非直線構造である。我々は先に赤外ダイオードレーザー分光法により、気相中での NO 伸縮振動 (ν_1) バンドの高分解能スペクトルを観測した。これにより FeNO ラジカルの電子基底状態は $^2\Delta_i$ であり、 $\nu_1 = 1767.26 \text{ cm}^{-1} (\Omega = 5/2)$ であることを報告した^{3,4}。

本研究では超音速ジェットセル及びフリースペースセルを用いて光解離により FeNO ラジカルを生成し、ミリ波分光法により基底状態 ($\Omega = 5/2, 3/2$) および振動励起状態の純回転遷移を測定した。これにより FeNO ラジカルの分子構造の知見を得たので報告する。

【実験】

基底状態の測定には多重反射ミリ波ジェットセルを用いた。Fe(CO)₂(NO)₂ を Ar で 1% に希釈し、パルスジェットノズルより押し圧 4~6 atm、繰り返し 40 Hz で真空槽内に噴射した。パルスノズルに同期して正面から ArF エキシマーレーザー光を照射した。光解離反応により FeNO ラジカルはノズル内で生成させ、断熱膨張により回転温度 30 K まで冷却された。56~112 GHz のミリ波を超音速ジェット中で 10 往復させ回転遷移を観測した。

振動励起状態の測定には光路長 2.5 m のフリースペース光解離セルを用いた。セルの両端から Fe(CO)₂(NO)₂ を 8 mTorr、Ar を 50 mTorr 導入し、セル中央部から排気した。ArF エキシマーレーザー光をセルの一端から入射し FeNO ラジカルを生成させ、他端から 300 GHz 付近のミリ波をセルに入射し観測した。

【結果】

基底状態についてスピン成分 $\Omega = 5/2$ で 9 本 ($J = 9.5 \leftarrow 8.5 \sim 33.5 \leftarrow 32.5$)、 $\Omega = 3/2$ で 6 本 ($J = 28.5 \leftarrow 27.5 \sim 33.5 \leftarrow 32.5$) の回転遷移を観測した。図 1 に $\Omega = 5/2 (J = 9.5 \leftarrow 8.5)$ 、図 2 に $\Omega = 3/2 (J = 28.5 \leftarrow 27.5)$ のスペクトルを示す。 $\Omega = 5/2$ の $J = 9.5 \leftarrow 8.5 \sim 11.5 \leftarrow 10.5$ の回転遷移では、窒素の核スピン ($I = 1$) による超微細分裂が観測された。図 1 のように $\Delta F = +1$ の回転遷移が重なって強く現れ、すぐ横に $\Delta F = 0$ の遷移が弱く現れている。スピン軌道相互作用により $\Omega = 3/2$ の準位は $\Omega = 5/2$ の 860 cm^{-1} 上にあり、シグナル強度約 1/10 で観測された。スピン温度は 500 K 程度と見積もられる。

得られたスペクトルをそれぞれ最小自乗解析し回転定数、遠心力歪定数、超微細構造定数を得た (表 1)。回転定数から Fe-N 間の距離は 1.621 \AA と計算される。NO の核間距離は DFT 計算の値 $r_{\text{NO}} = 1.186 \text{ \AA}$ に固定した。Fe-N 間距離は類似分子の FeCO ラジカルの Fe-C 間距離より 0.1 \AA 短い。これは FeN 間の結合が FeC 間の結合より強いことを示している。力の定数を見積もると FeNO で $F_{\text{FeN}} = 485.0 \text{ N/m}$ 、FeCO で $F_{\text{FeC}} = 365.1 \text{ N/m}$ となり、FeN 間の力の定数の方が 30% 強い。

¹M. Zhou and L. Andrews, *J.Phys.Chem.A*, **104**, 3915 (2000).

²A. Fiedler and S. Iwata, *J.Phys.Chem.A*, **102**, 3618 (1998)

³池田、中島、田中、第 5 回分子分光研究会 (2005)

⁴S. Ikeda, M. Nakashima and K. Tanaka, International Symposium on Molecular Spectroscopy, The Ohio State University (2005)

超微細構造は、 a :核スピン-軌道相互作用定数、 b_F :フェルミ接触相互作用定数、 c :磁気双極子相互作用定数で表される。本研究では3つの定数の線形結合として得られ、 $a+b_F/4+c/6 = -1.359(57)$ MHz となった。

振動励起状態はDFT計算により $\nu_2 = 307.9 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_3 = 657.7 \text{ cm}^{-1}$ と報告されている。今回、スピン成分 $\Omega = 5/2$ の ν_2 状態 ($P = 7/2, 3/2$) の遷移をそれぞれ6本、 $2\nu_2$ 状態 ($P = 9/2, 5/2, 1/2$) の遷移をそれぞれ5本観測した。いずれの遷移でも超微細分裂は観測されなかった。また $2\nu_2$ 状態 ($P = 1/2$) の遷移ではパリティ分裂が観測された。振動温度は350 K程度と見積もられる。スペクトルを最小自乗解析し振動励起状態の実効的な分子定数を得た。振動励起状態の回転定数は基底状態から ν_2 状態 ($P = 7/2, 3/2$) で $\alpha_2 = 11.2$ MHz、 $2\nu_2$ 状態 ($P = 9/2, 1/2$) で 22.6 MHz 高周波数側にシフトしている(図3)。 $2\nu_2$ 状態における回転定数のシフトが α_2 の約2倍であることから、FeNOラジカルは直線分子であることが再確認された。 $2\nu_2$ 状態 ($P = 5/2$) の回転定数は $P = 9/2, 1/2$ の回転定数より約1.3 MHz 小さい値となった。これは $2\nu_2$ 状態 ($P = 5/2$) に近接する ν_3 状態 ($\Omega = 5/2$) との Fermi 共鳴によると考えられる。

現在 Fermi 共鳴の詳細な解析や平衡回転定数を決めるために、 ν_3 状態の回転遷移の測定を進めている。また r_s 構造を決めるために同位体種 ($^{54}\text{FeNO}$) の測定を行う予定である。

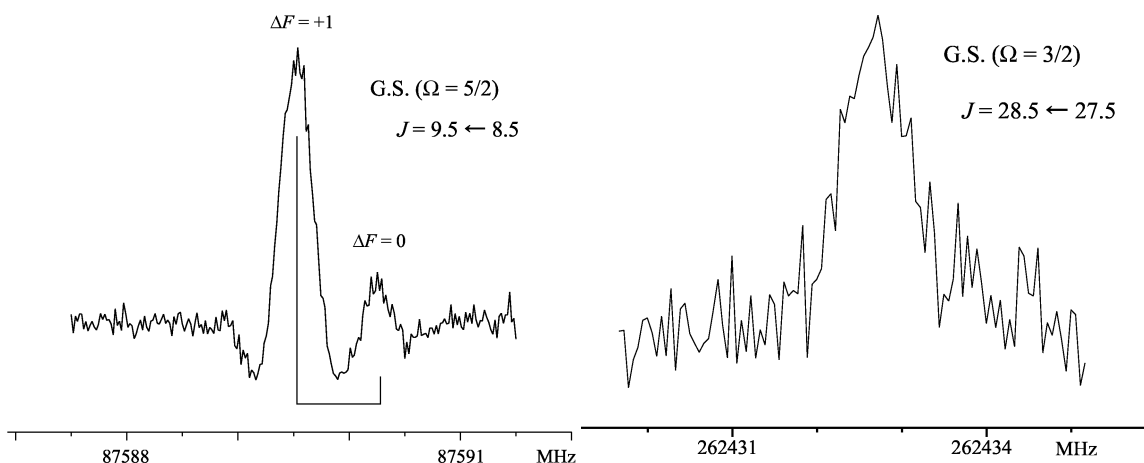


図 1: FeNO ラジカル ($\Omega = 5/2$) のスペクトル

図 2: FeNO ラジカル ($\Omega = 3/2$) のスペクトル

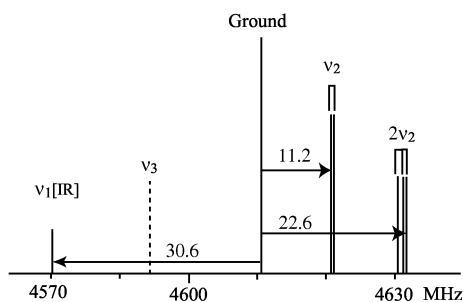


図 3: 各振動準位の回転定数

表 1: FeNO ラジカルの分子定数

定数	$\Omega = 5/2$	$\Omega = 3/2$	Unit
B_0	4610.18729(94)	4606.0043(13)	MHz
D_0	1.17022(47)	1.18289(64)	kHz
$a + b_F/4 + c/6$	-1.359(57)	0 ^{fix}	MHz