

2P128 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、坂元愛、中島基、池田誠規、田中桂一

【序論】

NO が遷移金属に結合した分子の研究例は少なく、CoNO はプロトタイプとして分光学的に興味を持たれる。CoNO は Ne-Matrix 中において低分解能の振動分光が報告されているが、それによると、 ν_1 (NO 伸縮振動) バンドが 1794.2 cm^{-1} である¹。最近、坂元らが CoNO 分子の基底状態、および振動励起状態 ($\nu_2, 2\nu_2, \nu_3$) の純回転遷移を MMW 分光法で観測し、CoNO は $^1\Sigma$ の電子基底状態をもつ直線分子であることを報告した²。我々は、先に、CoNO を時間分解赤外ダイオードレーザー分光法を用いて ν_1 バンドを観測し、 ν_1 基本音と ν_2 (変角振動) からのホットバンドを帰属した³。今回、新に $2\nu_2$ と ν_3 からのホットバンドを帰属したので報告する。

【実験】

長さ 2 m のガラスセルに $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を 25 mTorr、セルの両側より Ar を 600 mTorr 流し、セルの中央より高速排気した。ArF エキシマーレーザー ($\sim 70 \text{ mJ}$, 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 往復させた後に、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分した。

【結果と考察】

1774 から 1799 cm^{-1} の範囲で測定し、 ν_1 バンドの多数のシグナルを得た。スペクトルの一部を図 1 に示す。

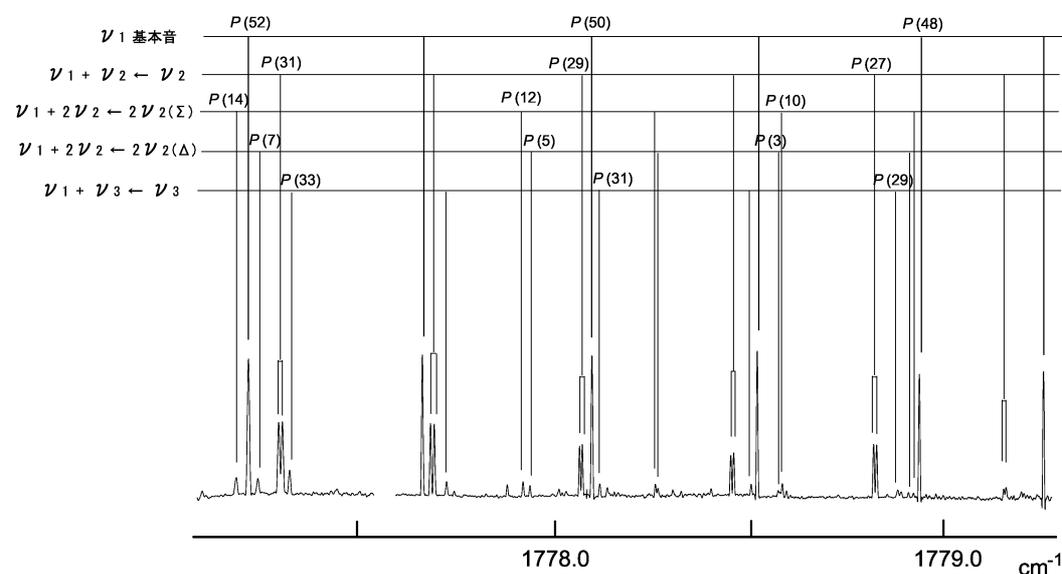


図 1. CoNO の ν_1 バンドの赤外吸収スペクトル

前回、 ν_1 基本音と ν_2 からのホットバンドを帰属したが、今回、新に ν_3 (Co-N 伸縮振動) と $2\nu_2$ からのホットバンドを帰属した。 $2\nu_2$ 状態は (2,2) 相互作用により Σ と Δ 状態に分裂している。 ν_3 の振動数は Ar-Matrix 中で 620.1 cm^{-1} と報告されている。また、 ν_2 の振動数は DFT 計算による

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

²坂元. 林. 原田. 田中.、分子構造討論会 (2004 広島).

³副島. 中島. 池田. 田中.、分子構造討論会 (2004 広島).

と 302.9 cm^{-1} である。これら値から、この ν_3 と $2\nu_2$ からのホットバンドの吸収強度はほぼ等しいことが予想される (図 1)。MMW の結果と同時解析し、得られた分子定数を表 1 に示す。

表 1. CoNO の分子定数.

Constant ^b	ν_1 基本音	$\nu_1 + \nu_2 \leftarrow \nu_2$	$\nu_1 + 2\nu_2 \leftarrow 2\nu_2(\Sigma)$	$\nu_1 + 2\nu_2 \leftarrow 2\nu_2(\Delta)$	$\nu_1 + \nu_3 \leftarrow \nu_3$
$\nu_0 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1796.22371(49)	1787.96979(72)	1781.7956(11)	1779.52352(67)	1788.8086(38)
$B' \text{ (MHz)}$	4638.432(25)	4651.981(68)	4658.82(21)	4665.013(84)	4624.24(11)
$D' \text{ (kHz)}$	1.1299(80)	1.150(43)	1.05(23)	1.067(64)	
$q' \text{ (MHz)}$		5.705(20)			
$B'' \text{ (MHz)}$	4669.7578(29)	4682.8100(29)	4687.5828(53)	4695.8986(41)	4658.4557(53) ^{fix}
$D'' \text{ (kHz)}$	1.1084(13)	1.1415(14)	1.3712(26)	1.1562(20)	0.9619(25) ^{fix}
$q'' \text{ (MHz)}$		5.5918(58)			
$q''_J \text{ (Hz)}$		11.4(28)			

回転定数を振動量子数 ν_2 に対してプロットしたものを図 2 に示すが、 Σ を除いて直線上に並んでいる。 Σ 状態の異常は ν_3 状態との Fermi 相互作用によるものである。回転定数のシフト量は $\nu_1 + 2\nu_2$ 状態 (6.2 MHz) の方が $2\nu_2$ 状態 (8.3 MHz) よりも小さい。ミリ波の解析によると、Fermi 相互作用定数 $|k_{223}|=35.87 \text{ cm}^{-1}$ で、 $2\nu_2(\Sigma)$ と ν_3 の間のエネルギー差 $|\Delta G_v|=41.88 \text{ cm}^{-1}$ は ΔG_v の絶対値しか分からず、 ν_3 と $2\nu_2$ の準位の位置関係は分からない。

今回、ホットバンドの解析を行った。図 3 にバンドオリジンの値を示す。 $\nu_1 + 2\nu_2 \leftarrow 2\nu_2(\Sigma)$

のバンドオリジンの値は $\nu_1 + 2\nu_2 \leftarrow 2\nu_2(\Delta)$ よりも高波数側に 2.3 cm^{-1} 高い。このことから、 ν_3 の準位は $2\nu_2$ の上にあることが分かる。図 4 のように Fermi 相互作用後の準位を考えると MMW と IR 分光の結果に矛盾がない。 $\nu_1 + \nu_3$ と $\nu_1 + 2\nu_2(\Sigma)$ の間の Fermi 相互作用定数が、 ν_3 と $2\nu_2(\Sigma)$ の間と同じ値 $|k_{223}|$ と仮定すると、 ΔG_v の大きさは 63 cm^{-1} 、準位のシフト量 $w^2/\Delta G_v$ は 10 cm^{-1} と見積もられる。

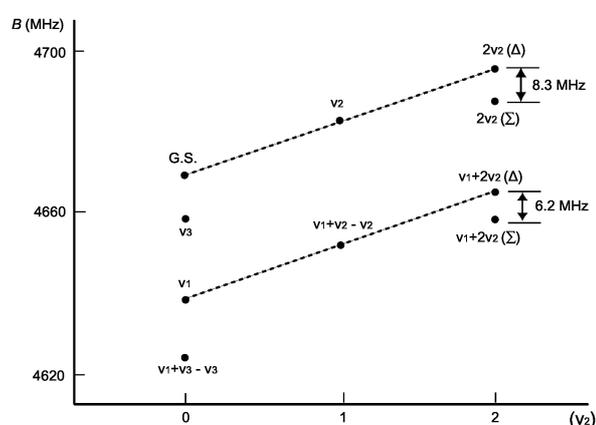


図 2. 回転定数のシフト

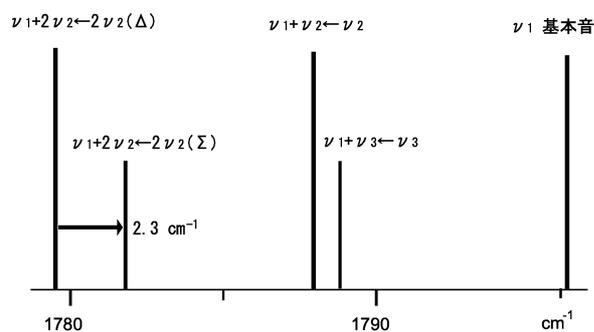


図 3. バンドオリジンの値

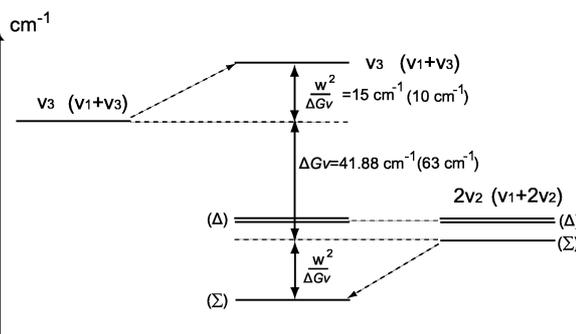


図 4. Fermi相互作用後の準位図 (中図)