

## 2P128 CoNO の $\nu_1$ 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、 $\nu_1$  (NO 伸縮振動) バンドが  $1794.2 \text{ cm}^{-1}$  である<sup>1</sup>。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<sup>2</sup>。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  $\nu_1$  バンドを観測し、 $\nu_1$  基本音と  $\nu_2$  (変角振動) からのホットバンドを帰属した<sup>3</sup>。今回、新に  $2\nu_2$  と  $\nu_3$  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  $\mu\text{s}$  のゲートで時間分解積分した。

### 【結果と考察】

1774 から  $1799 \text{ cm}^{-1}$  の範囲で測定し、 $\nu_1$  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。

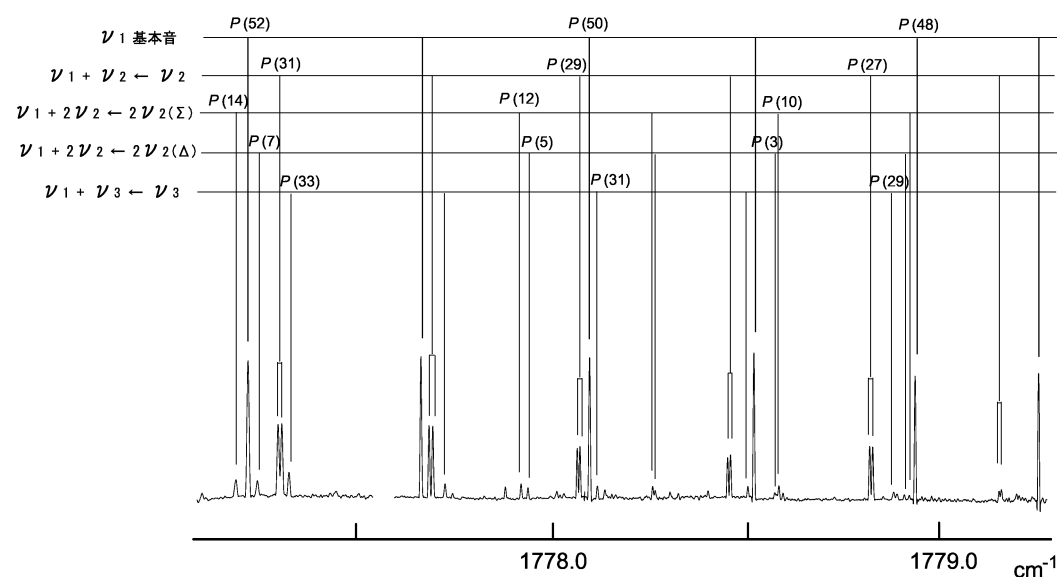


図 1. CoNO の  $\nu_1$  バンドの赤外吸収スペクトル

前回、 $\nu_1$  基本音と  $\nu_2$  からのホットバンドを帰属したが、今回、新に  $\nu_3$  (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  $\Sigma$  と  $\Delta$  状態に分裂している。 $\nu_3$  の振動数は Ar-Matrix 中で  $620.1 \text{ cm}^{-1}$  と報告されている。また、 $\nu_2$  の振動数は DFT 計算による

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

<sup>2</sup>坂元. 林. 原田. 田中.、分子構造討論会 (2004 広島).

<sup>3</sup>副島. 中島. 池田. 田中.、分子構造討論会 (2004 広島).

と  $302.9 \text{ cm}^{-1}$  である。これら値から、この  $\nu_3$  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 <sup>b</sup>	$\nu_1$ 基本音	$\nu_1 + \nu_2 \leftarrow \nu_2$	$\nu_1 + 2\nu_2 \leftarrow 2\nu_2(\Sigma)$	$\nu_1 + 2\nu_2 \leftarrow 2\nu_2(\Delta)$	$\nu_1 + \nu_3 \leftarrow \nu_3$
$\nu_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1796.22371(49)	1787.96979(72)	1781.7956(11)	1779.52352(67)	1788.8086(38)
$B'$ (MHz)	4638.432(25)	4651.981(68)	4658.82(21)	4665.013(84)	4624.24(11)
$D'$ (kHz)	1.1299(80)	1.150(43)	1.05(23)	1.067(64)	
$q'$ (MHz)		5.705(20)			
$B''$ (MHz)	4669.7578(29)	4682.8100(29)	4687.5828(53)	4695.8986(41)	4658.4557(53) <sup>fix</sup>
$D''$ (kHz)	1.1084(13)	1.1415(14)	1.3712(26)	1.1562(20)	0.9619(25) <sup>fix</sup>
$q''$ (MHz)		5.5918(58)			
$q''_J$ (Hz)		11.4(28)			

回転定数を振動量子数  $\nu_2$  に対してプロットしたものを図 2 に示すが、 $\Sigma$  を除いて直線上に並んでいる。 $\Sigma$  状態の異常は  $\nu_3$  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  $\nu_3$  の間のエネルギー差  $|\Delta G_v|=41.88 \text{ cm}^{-1}$  は  $\Delta G_v$  の絶対値しか分からず、 $\nu_3$  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  $2.3 \text{ cm}^{-1}$  高い。このことから、 $\nu_3$  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、 $\nu_3$  と  $2\nu_2(\Sigma)$  の間と同じ値  $|k_{223}|$  と仮定すると、 $\Delta G_v$  の大きさは  $63 \text{ cm}^{-1}$ 、準位のシフト量  $w^2/\Delta G_v$  は  $10 \text{ cm}^{-1}$  と見積もられる。

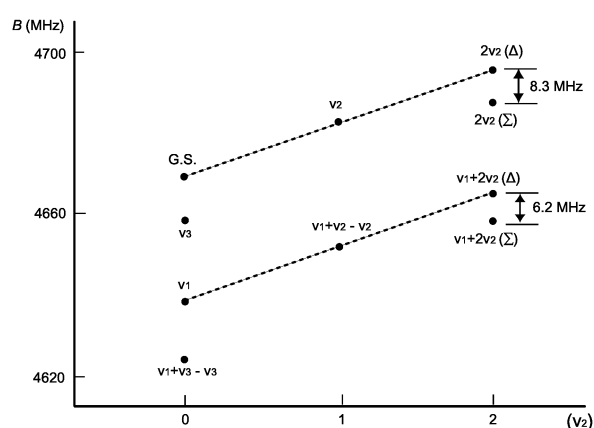


図2. 回転定数のシフト

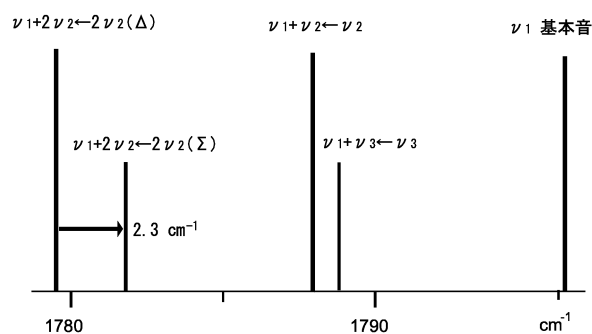


図3. バンドオリジンの値

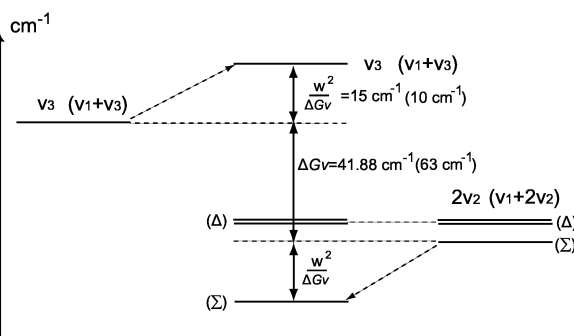


図4. Fermi相互作用後の準位図 (中図)