

# 3P086 FeNO ラジカルのミリ波分光および 赤外ダイオードレーザー分光

(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る。我々は昨年、<sup>56</sup>FeNO の気相中での NO 伸縮振動 ( $\nu_1$ ) バンドの赤外ダイオードレーザー分光法、およびミリ波分光の結果を報告した。これらにより FeNO ラジカルの電子基底状態は  $^2\Delta_i$  とわかった。また  $\nu_1 = 1767.26 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B_0 = 4610.19 \text{ MHz}$  ( $\Omega = 5/2$ ) などの分子定数を報告した<sup>1,2</sup>。これまでにミリ波分光法により  $\nu_2$ 、 $2\nu_2$  状態を測定したが  $\nu_3$  状態が観測できておらず、平衡回転定数や平衡構造を決定するには至らなかった。

今回測定をさらに進め、 $\nu_3$  状態の回転遷移を観測した。得られた分子定数から <sup>54</sup>FeNO ラジカルの平衡回転定数を決定した。また同位体種 <sup>54</sup>FeNO(天然存在比 6%)、<sup>57</sup>FeNO(同 2%) の回転遷移を観測した。これにより FeNO ラジカルの構造を決定したので報告する。

## 【実験】

FeNO ラジカルは親分子 Fe(CO)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub> を真空セル内に導入し、ArF エキシマーレーザー光 (193 nm) による光解離で生成した。

[ミリ波分光] 2.5 m の光解離セルの両端から Fe(CO)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub> を 8 mTorr、Ar を 50 mTorr 導入し、セル中央部から排気した。エキシマーレーザー光はセルの一端から入射し、他端から 300 GHz 付近のミリ波をセルに入射し観測した。

[赤外ダイオードレーザー分光] 光解離セルの両端から親分子 Fe(CO)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>(20-30 mTorr)、およびバッファガス Ar(600 mTorr) を流して中央から排気した。セルの一端からエキシマーレーザー光を照射しラジカルを生成した。赤外ダイオードレーザー光はセル内部で White 型多重反射光学系を用いて 14 往復させた後に HgCdTe 検出器で検出し、時間分解分光法により測定した。

## 【結果】

これまでに <sup>56</sup>FeNO について、基底状態および、 $\nu_2$ 、 $2\nu_2$  状態 ( $\Omega = 5/2$ ) の回転遷移を報告した。今回新たに  $\nu_3$  状態 ( $\Omega = 5/2$ ) の回転遷移を 5 本 ( $J = 28.5 \leftarrow 27.5 \sim J = 32.5 \leftarrow 31.5$ ) 測定した。図 1 に得られたスペクトルを示す。窒素核 ( $I_N = 1$ ) による超微細分裂は観測されなかった。スペクトルを最小自乗解析し、回転定数および遠心力歪定数を得た。今回得られた振動回転定数  $\alpha_3 = 25.5746(47) \text{ MHz}$ 、および過去に報告した回転定数  $B_0$ 、 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$  より平衡回転定数  $B_e$  を  $4627.076(49) \text{ MHz}$  と決定した (表 1)。

同位体種 <sup>54</sup>FeNO ならびに <sup>57</sup>FeNO の回転遷移 ( $J = 28.5 \leftarrow 27.5 \sim 32.5 \leftarrow 31.5$ ) を観測

<sup>1</sup>池田、中島、田中、第 5 回分子分光研究会 (2005)

<sup>2</sup>池田、中島、林、原田、田中、分子構造総合討論会 2005

した。図2に $^{54}\text{FeNO}$ の基底状態のスペクトルを示す。 $^{54}\text{FeNO}$ では基底状態に加え、 $\nu_2$ 、 $\nu_3$ 状態の遷移も観測した。観測したいずれの遷移においても、窒素および鉄の核スピン ( $I_N = 1$  および  $I_{57\text{Fe}} = 1/2$ ) による超微細分裂は観測されなかった。得られたスペクトルを最小自乗解析し分子定数を得た。同位体種の回転定数から、FeNO ラジカルの構造を  $r_{\text{FeN}} = 1.621 \text{ \AA}$ 、 $r_{\text{NO}} = 1.186 \text{ \AA}$  と決定した。

FeCO ラジカルと比較すると、金属-配位子結合はFeNOが約  $0.10 \text{ \AA}$  FeCOより短い。過去に報告されたDFT計算によると、Fe-N結合の方がFe-C結合より強いことが示されており ( $k_{\text{FeC}} = 485.0$ 、 $k_{\text{FeN}} = 316.1 \text{ N/m}$ )、このことと結合距離の結果は一致している。

赤外ダイオードレーザー分光では $^{56}\text{FeNO}$ の $\nu_1$ バンドオリジンから  $25 \text{ cm}^{-1}$  低波数側に、新たにQ-branchと思われるスペクトルを観測した。このQ-branchは暫定的な解析では  $J = 2.5$  から始まっており、 $^{54}\text{FeNO}$ の $\nu_1$ 基本音のQ-branchと考えられる。帰属を確定させることによりミリ波分光の結果を合わせ、FeNOラジカルの $r_e$ 構造を決定できる。そのため現在さらに測定を進め、P,R-branchの帰属・解析を進めている。

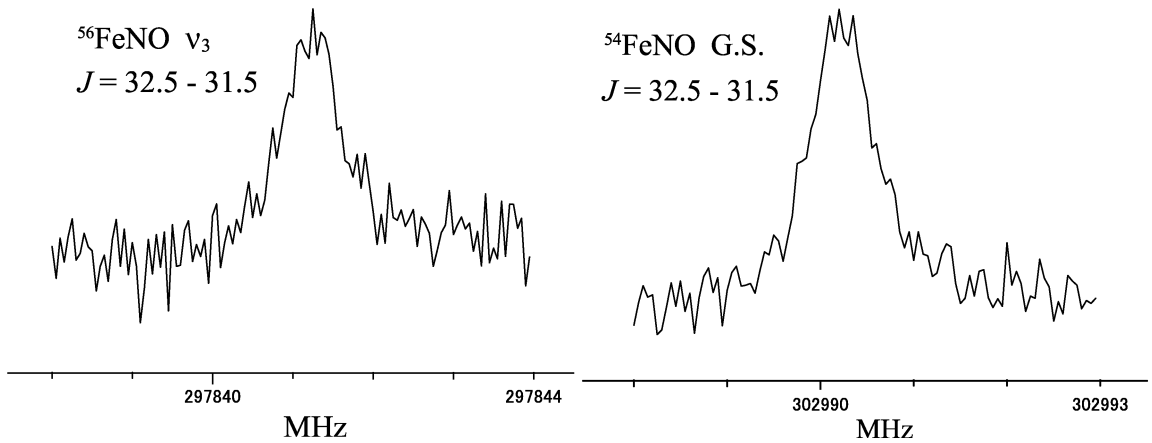


図1:  $^{56}\text{FeNO}$ ,  $\nu_3$  状態 ( $\Omega = 5/2$ )

図2:  $^{54}\text{FeNO}$ , 基底状態 ( $\Omega = 5/2$ )

表1: FeNO ラジカルの分子定数 (MHz)

定数	$^{56}\text{FeNO}$	$^{54}\text{FeNO}$
$B_0$	4610.187 28(94)	<u>4663.9114(21)</u>
$\alpha_1^a$	30.662(97)	<u>29.53(66)<sup>b</sup></u>
$\alpha_2$	-11.2289(43)	<u>-11.3706(94)</u>
$\alpha_3$	<u>25.5746(47)</u>	<u>22.233(32)<sup>b</sup></u>
$B_e$	<u>4627.076(49)</u>	<u>4678.42(66)<sup>b</sup></u>

注: 下線が今回新たに得られた値  
<sup>a</sup> 赤外ダイオードレーザー分光の値  
<sup>b</sup> 暫定値

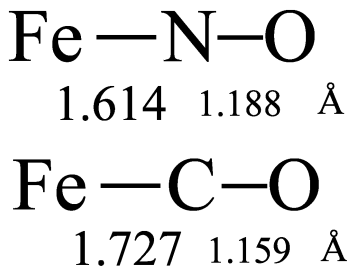


図3: ラジカルの構造