

Co(CO)₂ ラジカル の時間分解赤外ダイオードレーザー分光

Time-resolved Infrared Diode Laser Spectroscopy of the Co(CO)₂ Radical

(九大院理) ○ 中島基、池田誠規、疋田利秀、田中桂一、田中武彦

○ Motoki Nakashima, Seiki Ikeda, Toshihide Hikida, Keiichi Tanaka and Takehiko Tanaka

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University

Rovibrational transitions of the ν_3 band (C-O anti-symmetric stretch) of the Co(CO)₂ radical were observed in the frequency region of 1944 - 1964 cm⁻¹. The Co(CO)₂ radical was produced by the 248 nm excimer laser photolysis and the transient absorption signal was detected by time-resolved infrared diode laser spectroscopy. 163 absorption lines were assigned to the ν_3 fundamental band. Molecular constants including the band origin ν_0 , rotational constant, and centrifugal distortion constant were derived from the observed transitions. Hot bands originating from the ν_7 and $2\nu_7$ vibrational excited states ($\nu_3 + \nu_7 \leftarrow \nu_7$ and $\nu_3 + 2\nu_7 \leftarrow 2\nu_7$) were also observed, where ν_7 refers to the skeletal O-C-Co-C-O bending mode with the lowest vibrational frequency of about 100 cm⁻¹.

【序】遷移金属に一酸化炭素が配位した金属カルボニルは、一酸化炭素を用いる有機合成反応の触媒として使用されているため、反応中間体として注目されている。それらの分子構造及び電子状態を知ることは反応性等の物性の研究に重要である。Co(CO)₂ ラジカルは、過去に気相中における赤外吸収の低分解能測定が行われており、CO 逆対称伸縮振動(ν_3)の振動数が 1956 cm⁻¹ と報告されている⁽¹⁾。また、理論計算では電子基底状態が 2A_1 で、対称性が C_{2v} (CCoC = 171.9°、 CoCO = 178.9°) に属すると報告されているが⁽²⁾、別の理論計算では CCoC = 152°、 CoCO = 175°、ポテンシャル障壁は 7 kcal mol⁻¹ と報告されている⁽³⁾。もし CCoC が文献(3)よりも文献(1)の結果に近い場合、ポテンシャル障壁は 7 kcal mol⁻¹ 以下と考えられる。その場合にはゼロ点準位がポテンシャル障壁よりもエネルギー的に高い擬直線分子であると考えられる。本研究では Co(CO)₂ ラジカル の分子構造を決定することを目的として時間分解赤外ダイオードレーザー分光法により ν_3 バンドのスペクトルの観測を行った。

【実験】長さ 2 m のガラスセルに Co(CO)₃NO を約 20 mTorr および Ar を 600 mTorr 流した。これに 248 nm の KrF エキシマーレーザーを繰り返し周波数 50 Hz、出力 70-100 mJ で照射し、光解離反応によって Co(CO)₂ ラジカルを生成した。赤外ダイオードレーザーを White 型多重反射光学系で 12 往復させた後、InSb 検出器によって生成したラジカル の過渡吸収を検出し、時間分解積算を行った。

【結果及び考察】1944 ~ 1964 cm⁻¹ の範囲で測定を行い、約 1900 本の吸収線を観測した。信号の吸収強度は時間ゲート 20 ~ 60 μ sec で最大であった。図にスペクトルの一部を示す。今回の実験で回転定数 B の約 4 倍の間隔で現れるスペクトルが 2 つ観測された。この 2 つは ($J-1/2$) が偶数のシリーズと奇数のシリーズであり、それぞれ $e-e$ パリティ間遷移、 $f-f$ パリティ間遷移にあたる。これは Co(CO)₂ ラジカルが Bose-Einstein 統計に従うためである。2 つのシリーズが観測されたことからラジカルは縮重した電子状態をもつと考えられる。また、 Λ 型二重項分離によるエネルギー準位の分裂幅は小さいことは電子基底状態が Δ 状態であることを示している。軌道角運動量とスピン角運動量をそれぞれ分子軸方向へ射影した成分の和を Ω とすると、 $^2\Delta$ 状態では $\Omega = 5/2$ または $3/2$

となる。スピン-軌道相互作用を表す定数 A とすると、 $\Omega = 3/2$ 準位のほうが $\Omega = 5/2$ 準位よりも $|2A|$ 1000 cm^{-1} だけ高いエネルギーをもつので、今回観測されたシリーズは $\Omega = 5/2$ の v_3 基本音であり、スペクトルが 163 本帰属された。帰属したスペクトルを最小自乗解析し、バンドオリジン ($v_0 = 1956.24\text{ cm}^{-1}$) および回転定数 ($B = 1420.55\text{ MHz}$) などを決定した。帰属された v_3 基本音以外にも多くの吸収線が全測定領域で見られた。そのうち $\text{Co}(\text{CO})_2$ ラジカル の OCCoCO 骨格振動状態 ($v_7 = 100\text{ cm}^{-1}$) からのホットバンドとして 2 本組の $v_3 + v_7 \leftarrow v_7$ 、3 本組の $v_3 + 2v_7 \leftarrow 2v_7$ が帰属された。これは v_7 が縮重した振動であり、振電相互作用により副準位が生じるためである。縮重した振動の角運動量を l 、 $P = \Omega + l$ とすると、 $v_7(l = \pm 1)$ 状態では $\Phi(P = 7/2)$ と $\Pi(P = 3/2)$ の 2 つの副準位を、 $2v_7(l = 0, \pm 2)$ 状態では $\Gamma(P = 9/2)$ 、 $\Delta(P = 5/2)$ 、 $\Sigma(P = 1/2)$ の 3 つの副準位を生じる。 $v_3 + v_7 \leftarrow v_7$ および $v_3 + 2v_7 \leftarrow 2v_7$ スペクトルの最小自乗解析により分子定数を得た。下の Table に v_3 基本音と $v_3 + v_7 \leftarrow v_7$ の分子定数を示した。 v_7 準位および $2v_7$ 準位のそれぞれの副準位で得られた回転定数の平均値をそれぞれ B_1 、 B_2 とすると、 $B_1 = 1421.68\text{ MHz}$ 、 $B_2 = 1423.20\text{ MHz}$ であった。基底状態における回転定数を B_0 とすると $B_2 - B_1 = 1.5\text{ MHz}$ 、 $B_1 - B_0 = 1.1\text{ MHz}$ であった。今回の実験では $v_3 + 2v_7 \leftarrow 2v_7$ のスペクトルが 3 本組で観測されたことや、 $\text{Co}(\text{CO})_2$ ラジカルが直線分子であるとして解析を行っても実効的な分子定数が得られたことから、 $\text{Co}(\text{CO})_2$ ラジカルは平均構造が直線分子の擬似直線分子であると考えられる。ポテンシャルの決定には v_7 及び $2v_7$ の振動数を測定することが重要であり、 $v_3 + v_7$ 、 $v_3 + 2v_7$ 等の結合音の測定を準備している。

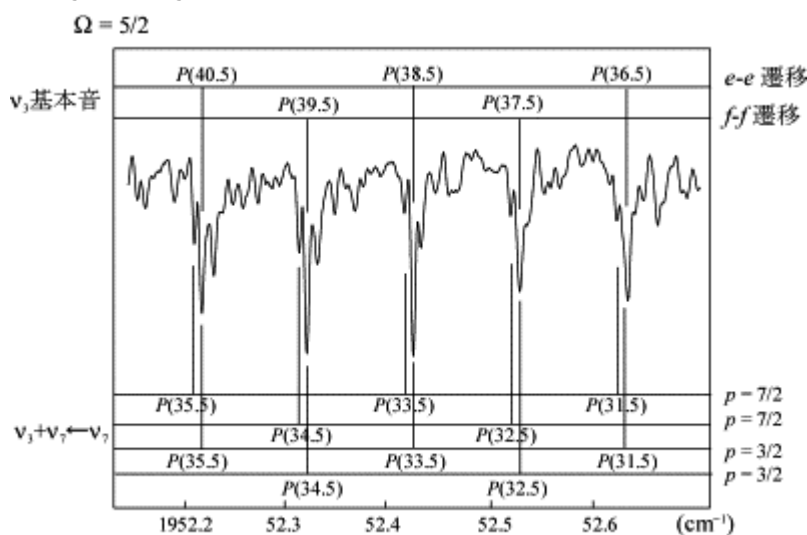


Table v_3 基本音および $v_3 + v_7 \rightarrow v_7$ における分子定数

Constant	v_3 基本音	$v_3 + v_7 \rightarrow v_7 (p=7/2)$	$v_3 + v_7 \rightarrow v_7 (p=3/2)$	Unit
B''	1420.553(22)	1422.580(28)	1420.778(35)	MHz
$B' - B''$	-3.555(21)	-3.490(27)	-3.535(35)	MHz
D''	97.07(18)	29.86(53)	140.19(58)	Hz
v_0	1956.24343(18)	1955.72028(24)	1955.72720(31)	cm^{-1}

- (1) W.Wang, F.Chen, J.Lin, Y.she, *J.Chem.Soc.FARADAY TRANS.* 91(5), 847 (1995)
- (2) M.Zhou, L.Andrews, *J.Phys.Chem.A*, 102, 10250 (1998)
- (3) Hege Ryeng, Odd Gropen, and Ole Swang, *J. Phys. Chem. A*, 101, 8956 (1997)