

【序】CN や CO などのリガンド分子 1 つが(軽)金属原子に化合した分子は、一般に、その分子内異性化反応のポテンシャル障壁が比較的 low、分光学的知見から異性化過程の反応機構を解明するのに最適な分子システムの 1 つであると考えられる。そこで、我々は、近年、金属シアン、および、イソシアン化合物の分光学的研究に取り組み、これまでに、Al、Mg、Si 系に関する研究結果を報告してきた[1, 2, 3]。このうちの MgNC $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 遷移を観測した際に、そのスペクトル中に MgOH の $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 遷移の振電バンドが不純物として観測された。MgOH の異性体 HMgO のエネルギーは比較的高く予想されており(19, 550 cm^{-1} [4])、MgOH 分子システムは異性化反応の研究対象としては不向きである。しかし、変角振動ポテンシャルがかなり平坦であるため、振幅が大きく、非調和性の高い変角運動を調べるには好都合の研究対象である。異性化の反応経路は、調和振動からズレた(高)振動励起状態を経由するので、高い非調和性をもつ大振幅運動の解析は、異性化反応の研究と強ち無関係というわけでは無い。

MgOH の $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 遷移の電子スペクトルは Harris らの研究グループにより初めて観測され、ケイ光分散スペクトルに「振動エネルギーの増加と共に、振動間隔が増加する」という奇妙な振動構造が現れることが報告されている[5]。その後、MgOH の純回転スペクトルが Ziurys らのグループにより観測され、 $X^2\Sigma^+$ 状態は直線構造であると結論されている[6]。Bunker らは、これらの観測結果を用い $X^2\Sigma^+$ 状態の変角ポテンシャルを導出し、奇妙な振動構造が調和項に比べて大きな 4 次の非調和項に起因するという解釈を裏付けている[7]。励起 A 電子状態に関し、Harris らは屈曲型であろうと示唆している[5]。MgOH に関し、量子化学計算もいくつか報告されている[4, 8]。

本研究では、MgOH の $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 遷移の変角振電バンドの回転構造を解析し、各振電バンドにおける分子定数を基に $A^2\Pi$ 状態の分子構造について議論する。

【実験】MgOH は、レーザー蒸発法により生じる Ar プラズマ中で生成させた。Mg はレーザー蒸発に用いたターゲットから供給した。有機フラグメント OH はそのソースを積極的に供給してはいない。Ar やガス導入ラインに不純物として存在している水 (H_2O) のプラズマ中での分解により供給されているものと思われる。レーザー誘起ケイ光 (Laser Induced Fluorescence; LIF) は、ノズルオリフィスの下流、約 40 mm で観測し、SVL 分散ケイ光スペクトルの測定は、LIF を 500 mm 分光器で分光して測定した。高分解能スペクトルの測定の際には、色素レーザーの共振器内にエタロンを挿入し、レーザーエネルギー幅の狭帯域化を図った ($\sim 0.02 \text{ cm}^{-1}$)。

【結果】Ar ジェット中で観測した MgNC の $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 電子遷移スペクトル (LIF 励起スペクトル) には、MgOH $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 電子遷移の 5 つの振電バンドが観測されている[2]。この 5 つは、(1) 最も低エネルギーの振電バンド、(2) ここから約 500 cm^{-1} 間隔のプログレッションから成る 2 つの振電バンド、さらに、(3) これら 2 つの振電バンドの間に近接して存在する 2 つのバンドの 5 つである。これらの振電バンドからの SVL 分散ケイ光スペクトルを測定したところ、最も低エネルギーの振電バンドが 0-0 バンド、約 500 cm^{-1} 間隔のプログレッションが変角振動モード (ν_2) への振電バンド、および、Mg-OH 伸縮振動 (ν_3) 準位への振電バンドの 4 つの帰属が確認された(残りの 1 つは、Mg-OH 伸縮準位、(00¹1)、との相互作用を受けた変角準位、(03⁰0)、への遷

移ではないかと考え、解析を進めているが、最終的な結論を得るには至っていない。

変角振動のプロゲッションを形成する 3 つの振電バンド ($(0n^10)-(00^00)$, $n=0, 2,$ and 4) は、典型的な ${}^2\Pi-{}^2\Sigma$ 電子遷移の回転構造として観測された。 ${}^2\Pi-{}^2\Sigma$ 遷移の回転構造は、 Π 状態の A 型二重分裂 (A -type doubling) が無視できる場合、 ${}^2\Pi$ 状態の 1 つのスピ成分への遷移を 4 つのブランチで解析できる (Herzberg[9], Fig. 123, p. 259 参照)。3 つの変角振電バンドのうち、 $(04^10)-(00^00)$ の回転構造は、この解釈で順当に解析できるものの、他の 2 つはこの手法では解析できない。この原因は 2 つある。1 つは解析できた変角振電バンドの上準位、 (04^10) 、のスピ-軌道相互作用定数 (A 定数) が $A_{(040)}' = 17.7 \text{ cm}^{-1}$ であるのに対し、 (00^10) と (02^10) 準位では、それぞれ、 $A_{(000)}' = 5$ 、および、 $A_{(020)}' = 11 \text{ cm}^{-1}$ と極端に小さい、ということである (A 定数の見積もり方は後述)。もう 1 つは、 (00^10) と (02^10) 準位では回転準位の A 型分裂が顕著である (つまり、回転準位エネルギーの J 依存性が ef パリティで異なる)、ということである。さらに、この顕著な A 型分裂は、 $\Omega = 3/2$ 成分の分裂幅の方が $1/2$ 成分より大きいものの、通常の $\Pi-\Sigma$ 型相互作用とは異なる J 依存性を示している。この 2 つの原因のため、現時点では、 $(00^10)-(00^00)$ と $(02^10)-(00^00)$ バンドは、 A ${}^2\Pi$ 状態の 2 つのスピ成分状態、および、その ef パリティ成分を、それぞれ独立に解析した段階に留まっている (前述の $A_{(000)}'$ と $A_{(020)}'$ はそれらのバンドオリジンの差から算出した)。現在、本研究で確認された A 定数と A 型分裂の異常は、 MgOH の A ${}^2\Pi$ 状態が、Harris らの指摘どうり、擬似直線構造であることに由来すると考えている。つまり、(1) 擬似直線ゆえ、低い振動準位ほど非直線性が高く、このため Hund's case (b) の性格が強まり、 A 定数が小さくなり、さらに、(2) 非直線性ゆえ A 型分裂に非対称分裂 (K -type doubling) 的要素が現れ、分裂幅が大きくなる、という解釈である。

A ${}^2\Pi$ 状態の変角振動準位、 $(0n^10)$, $n=0, 2,$ and 4 , の 2 つのスピ成分状態、 $\Omega = 1/2$ and $3/2$, の回転定数 ($B_{\text{eff}}'(1/2)$ および $B_{\text{eff}}'(3/2)$) は、それぞれ、 $0.442-0.552$, $0.474-0.522$, および、 $0.486-0.515$ (それぞれ $B_{\text{eff}}'(1/2)-B_{\text{eff}}'(3/2)$ (cm^{-1})) と求めた。各変角振動準位における 2 つの回転定数の平均値 ($B_{\text{ave}}' = (B_{\text{eff}}'(1/2)+B_{\text{eff}}'(3/2))/2$) を見ると、変角振動準位、 $(0n^10)$, $n=0, 2,$ and 4 , で、それぞれ、 $B_{\text{ave}}' = 0.497, 0.498, 0.500$ と変角振動の励起とともに回転定数が増加しており、その増分も振動-回転定数 α_2 として何ら不思議な点はない。しかしながら、2 つのスピ成分状態の回転定数を個別に眺めてみると、変角振動が低いと 2 つの回転定数の差が大きく、しかも、その差が正常に解析可能な (04^10) 準位に比べ、変角振動の低下とともに強調されていることがわかる。Hund's case (a) では、この差が $A_{(0n0)}'$ の逆数に比例する ($B_{\text{eff}\pm} = B \{1 \pm B/A\}$), ここで、 $+$ は $\Omega = 3/2$ スピ成分を、 $-$ は $\Omega = 1/2$ を示す) ので、この回転定数の異常も MgOH の A ${}^2\Pi$ 状態の擬似直線構造の現れと解釈できる。

¹ M. Fukushima, Chem. Phys. Lett. 283, 337 (1998).

² M. Fukushima and T. Ishiwata, J. Chem. Phys. 127, 044314 (2007); 他.

³ M. Fukushima and T. Ishiwata, 62th International Symposium on Molecular Spectroscopy, paper TA05 (2007); 他.

⁴ A. Zaidi et al, Chem. Phys. 295, 89 (2003).

⁵ Y. Ni and D. O. Harris, 9th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Bologna, Italy (1985); Y. Ni, Ph. D. Thesis, University of California, Santa Barbara (1986).

⁶ W. L. Barclay Jr, M. A. Anderson, and L. M. Ziurys, Chem. Phys. Lett. 196, 225 (1992).

⁷ P. R. Bunker, et al, Chem. Phys. Lett. 239, 217 (1995).

⁸ 例えば、G. Theodorakopoulos, I. D. Petsalakis, and I. P. Hamilton, J. Chem. Phys. 111, 10484 (1999) など.

⁹ G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I, D. Van Nostrand, Inc, Princeton, NJ.