

【序】金属シアン化合物は、一般に、そのイソシアン化合物への異性化反応ポテンシャル障壁が比較的低い。そこで、我々は、近年、分子内異性化反応の機構解明を目的とし、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んでいる。MgNC に関しては、これまでに、 $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ 電子遷移をレーザー誘起ケイ光 (LIF: Laser Induced Fluorescence) 法により測定し、その LIF 励起スペクトルに観測された振電バンドの解析から、励起状態 $\tilde{A}^2\Pi$ の Mg-NC および C-N 伸縮振動モードに関する情報を得た[1,2]。さらに、励起 $\tilde{A}^2\Pi$ 状態の低い v_2 変角振電準位の回転構造を解析し、(02⁰0) $\mu^2\Pi_{1/2}$ 準位の P 型二重分離 (P -type doubling) を報告した[3]。加えて、基底状態 $\tilde{X}^2\Sigma^+$ に関し、 $\tilde{A}^2\Pi$ 状態の v_2 モードの単一振電準位 (SVL: Single Vibronic Level) からの LIF 分散スペクトルの振動構造から、変角ポテンシャルや異性化反応ポテンシャル (MgNC \rightleftharpoons MgCN) を考察した[4]。MgNC の異性化反応は、分子軌道計算からも検討されており、基底 $\tilde{X}^2\Sigma^+$ 状態では MgNC が最安定種であり、異性化のポテンシャル障壁が 2,000 cm^{-1} と予測されているが[5]、実験から推察される障壁は 600 cm^{-1} [4]と大きな隔たりがある。励起 $\tilde{A}^2\Pi$ 状態では MgCN が最安定種であり、その異性化の障壁が MgNC の底から測り、 $2^2A'$ と $1^2A''$ の曲面で、それぞれ、2,300 および 1,500 cm^{-1} と予測されている[6]。さらに、 $2^2A'$ の曲面には、MgNC と MgCN のほぼ中間のエネルギーに、結合角が約 90° の準安定準位が存在することも予想されている[6]。本研究では、LIF 励起スペクトルに観測され、その SVL 分散スペクトルから、励起 $\tilde{A}^2\Pi$ 状態の v_2 変角振電準位 (06⁰0) $\kappa^2\Pi$ と (02⁰1) $\kappa^2\Pi$ に帰属されたバンドの回転構造を解析し、 $\tilde{A}^2\Pi$ 状態における異性化反応の影響について考察した。

【実験】MgNC は、レーザー蒸発法で生じる Ar プラズマ中で生成させた。Mg はレーザー蒸発のターゲットから、また、有機フラグメントはプラズマ中での CH_3CN の分解により供給した。LIF はノズルオリフィスの下流、約 40 mm で観測し、LIF ケイ光分散スペクトルは $f = 500$ mm の分光器を用いて測定した。回転を分離した LIF 励起スペクトルの測定の際には、色素レーザーキャビティにエタロンを挿入してエネルギー幅を狭帯域化した。

【結果】MgNC の $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ 電子遷移の (02⁰0) $\kappa^2\Pi - (00^00) ^2\Sigma^+$ 振電バンドの解析結果は、既報にて報告している[4]。 $\tilde{A}^2\Pi$ 状態の (02⁰0) 振電準位は、 $\mu^2\Pi_{1/2}$ には e および f パリティ準位の ($J+1/2$) に比例した分裂が観測されるものの、 $\kappa^2\Pi$ 振電準位には、この分裂が現れない。このため、既報では、 $\mu^2\Pi_{1/2}$ と $\kappa^2\Pi_{1/2}$ および $\kappa^2\Pi_{3/2}$ をそれぞれ独立に解析し、得られた分子定数を比較した。今回、 $\kappa^2\Pi$ 準位の 2 つの P 副準位を同時に解析し、Table 1 に示す分子定数を得た (分子定数は既報と矛盾ない)。この $\tilde{A} (02^00) \kappa^2\Pi - \tilde{X} (00^00) ^2\Sigma^+$ から約 600 cm^{-1} 高エネルギー領域に $\tilde{A} (02^01) \kappa^2\Pi - \tilde{X} (00^00) ^2\Sigma^+$ 振電バンドが観測されている。この帰属は SVL 分散ケイ光スペクトルからなされた。この振電バンドの回転構造は、 $\tilde{A} (02^00) \kappa^2\Pi - \tilde{X} (00^00) ^2\Sigma^+$ と極めて良く似ているものの、単純には解析できず、基底状態の定数を既知に固定して解析を進めた。この結果、全てのブランチの帰属までには至っていないが、ほぼ、観測スペクトルを再現できる分子定数を得ることができた (Table 1)。この $\tilde{A} (02^01) \kappa^2\Pi - \tilde{X} (00^00) ^2\Sigma^+$ の近傍 (約 15 cm^{-1} 低エネルギー領域) に $\tilde{A} (06^00) \kappa^2\Pi - \tilde{X} (00^00) ^2\Sigma^+$ 振電バンドが観測されている。この帰属も SVL 分散ケイ光スペクトルからなされたものである。このバンドの回転構造は、上記 2 つのバンドとは、一見、異なっているが、2 つの P 副準位 ($\Omega = 1/2$ と $= 3/2$) が近接し、

$\Omega = 3/2$ 副準位の強度がやや弱くなっているとみなすことができる。このバンドも単純には解析できず、現段階でも、バンドヘッドの強度が再現されていないものの、スペクトルのある程度を再現可能な分子定数が得られた (Table 1)。

【考察】 $\tilde{A} (02^01) \kappa^2\Pi - \tilde{X} (00^00) ^2\Sigma^+$ の回転構造を詳しく解析したところ、 $\tilde{A} (02^00) \kappa^2\Pi - \tilde{X} (00^00) ^2\Sigma^+$ とは異なり、前者では「 f パリティ準位の方が e より高い回転準位まで観測されている」という e/f 準位依存性が確認された。この依存性は $\tilde{A} (02^00) \kappa^2\Pi$ 準位では観測されておらず、先の P 型二重分離や、より一般的な A 型二重分離のような相互作用が原因とは考えにくい。分子軌道計算からは、 $\tilde{A} ^2\Pi$ 電子状態に相関する $2 ^2A'$ の曲面上に準安定準位が予想されており[6]、この準安定準位は $^2\Sigma^+$ 電子状態に相関する。従って、 $\tilde{A} ^2\Pi$ 電子状態には、この $^2\Sigma^+$ 状態との間に A 型二重分離と類似の相互作用が期待される。 $\tilde{A} (02^01) \kappa^2\Pi$ 準位は $\tilde{A} (02^00) \kappa^2\Pi$ より伸縮振動分だけエネルギーが高いため、 $^2A' (^2\Sigma^+)$ の準安定状態とのエネルギー障壁幅が小さく、その相互作用が大きくはたらき、 A 型二重分離と似た e/f 依存性の発現が期待できる。ただ、(1) 伸縮振動は異性化の反応座標 (変角モードを含む) とは、ほぼ直交しており[1,2]、また、2つの変角準位は $n_2 = 2, l = 0$ とどちらも同じなので、エネルギー障壁幅に大きな違いはないのではないかと、さらに、(2) J の高い準位では遠心力ポテンシャルの影響で障壁幅の増加もありうる、との否定的な要素もあり、現時点では、観測された e/f 依存性の完全な解釈には至っていない。

分子定数を比較すると、回転定数 B' は、(06⁰⁰) を除き、変角振動の量子数の増加に伴い、数値が減少する、という一般的な傾向を示している。一方、スピン軌道相互作用定数 A' は、変角の量子数の増加に伴い、その大きさが小さくなり、しかも、(06⁰⁰) の方が (02⁰¹) より減少幅がかなり大きい。この A' 定数の低下は、変角振動の振幅が大きくなり、軌道角運動量の分子軸への射影 $\langle l_z \rangle$ が小さくなる、つまり、MgNC 分子が直線構造からずれ、 $\langle l_z \rangle$ が減少したためと考えることができる。(06⁰⁰) と (02⁰¹) の2つの振電準位は、どちらもゼロ振動準位から約 950 cm⁻¹ 高エネルギー付近に存在しているが、(06⁰⁰) の方が変角振動の量子数が大きいため、 A' 定数のより急激な低下を示していると考えられる。ただ、擬似直線分子の評価式 ($A = [A_K^2 - 4A_K B_K + 4B^2 (J + 1/2)^2]^{1/2}$) で見積もった A' 定数は、測定値よりかなり大きく、 A' 定数の低下は、異性化反応の影響による可能性もあるのではないかと考えている。

Table 1 Molecular constants of the $\tilde{A} ^2\Pi$ state (cm⁻¹)

	(00 ⁰⁰) ² Π	(01 ¹⁰) $\kappa^2\Sigma^+$	(02 ⁰⁰) $\kappa^2\Pi$	(06 ⁰⁰) $\kappa^2\Pi$	(02 ⁰¹) $\kappa^2\Pi$
B'	0.20426(3)	0.20490(2)	0.207006(64)	0.205080(64)	0.206506(34)
A' or γ'	37.372(1)	0.0505	-7.7418(23)	-2.1919(68)	-6.06660(42)
q'	—	—	-8.76(15)E-4	—	-1.086(77)E-3
Ad'	—	—	1.180(29)E-3	—	—
$T-T_0$	26,084.229 (T_0)	206.412	367.372	942.688	957.912

1) M. Fukushima and Takashi Ishiwata, J. Mol. Spectrosc. 216, 159 (2002).

2) M. Fukushima and Takashi Ishiwata, J. Mol. Spectrosc. 233, 210 (2005).

3) M. Fukushima and Takashi Ishiwata, J. Chem. Phys. 233, 210 (2005).

4) M. Fukushima and Takashi Ishiwata, 63rd International Symposium on Molecular Spectroscopy, WI14 (2008).

5) O. Bludsky, V. Spirko, T. E. Odaka, P. Jensen, T. Hirano, J. Mol. Struct. 295-296, 219 (2004).

6) T. E. Odaka, P. Jensen, T. Hirano, J. Mol. Struct. 795, 14 (2006).