

4D02 MgNC の基底 $X^2\Sigma^+$ 状態における分子内異性化反応の分光観測

(広島市大 情報)

福島 勝、石渡 孝

【序】含マグネシウム化合物は、有機合成における金属触媒としての重要性、あるいは、未知の星間分子としての可能性などの観点から、広く興味を持たれている化合物である。最近、我々は、この金属触媒としての化学的性質の起源の解明、および、星間空間のスペクトルサーチに必要な分光学的情報の取得を目的として、含マグネシウム化合物のジェット分光を行っている。本発表では、MgNC の $X^2\Sigma^+$ 状態の変角振動モードの振電構造に関し、新たな情報が得られたので、その結果について報告する。

【実験】MgNC 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 原子はレーザー蒸発に用いたターゲットから、また、CN はプラズマ中での CH_3CN の分解によって供給した。レーザー誘起蛍光 (Laser Induced Fluorescence; LIF) は、ノズルオリフィスの下流、およそ 40 mm で観測した。単一振電準位 (Single Vibronic Level; SVL) からの蛍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。

【結果】MgNC の最低電子遷移、 $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ 、の LIF 蛍光励起スペクトルは、Wright と Miller により $0_0^0, 2_0^2, 3_0^1$ の振電バンドが観測されている¹⁾(v_1 : C-N 伸縮振動、 v_2 : Mg-N-C 変角振動、 v_3 : Mg-NC 伸縮振動)。また、我々のグループでは、C-N 振動を含む振電バンド (1_0^1 と $1_0^1 3_0^1$) を報告した²⁾。今回、これまでの報告で挟まれたエネルギー領域のスペクトル測定を試みたところ、新たな振電バンドがいくつか観測された。これらの振電バンドのうち 2 つは、回転解析の結果、そのバンドオリジンから、 v_3 振動モードのプロGRESSION であることが判明し、 3_0^2 と 3_0^3 と帰属された。残りの振電バンドは、回転構造が複雑であり、励起スペクトルのみによる帰属は、不可能であった。そこで、励起レーザーの周波数を特定の振電バンドのエネルギーに固定し、SVL 分散蛍光スペクトルの測定を試みた。いずれの分散蛍光スペクトルにも、およそ 180 cm^{-1} のエネルギー間隔をもつプロGRESSION が観測された。*ab initio* 分子軌道計算による予想によると MgNC の基底電子状態、 $X^2\Sigma^+$ 、の v_2 変角振動モードの調和振動数が、およそ 90 cm^{-1} と報告されており、分散蛍光スペクトルに観測されたエネルギー間隔を $180 = 2 \times 90\text{ cm}^{-1}$ と考え、プロGRESSION を v_2 モードの振動構造に帰属した(v_2 モードは、縮重変角振動モードであるので、 $\Delta l = \pm 1$ の選択則に従い、 $\Delta v_2 = \pm 1$ として観測される)。この振動プロGRESSION は、比較的長く観測され、およそ 800 cm^{-1} 付近に収斂している。基底電子状態における MgNC MgCN の異性化反応のポテンシャルエネルギーは、分子軌道計算によると、約 $2,000\text{ cm}^{-1}$ と報告されているが、実験結果はこれと一致していない。観測された分散蛍光スペクトルには、 v_2 モードのプロGRESSION に帰属できない振電バンドも観測されている。帰属できた振動構造は、2 次の非調和項を含む振動構造式で通常の方法で解析できるが、CN の周囲を Mg が自由回転しているモデルでも解析可能であった。後者の解析によると、 v_2 モードのプロGRESSION に帰属できなかった振電バンドも帰属でき、MgNC の異性体、MgCN、の v_2 振動準位に由来することが示唆された。

¹⁾ R. R. Wright and T. A. Miller, J. Mol. Spectrosc. 194 (1999) 219.

²⁾ M. Fukushima and T. Ishiwata, J. Mol. Spectrosc. 216 (2002) 159.