

【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 low、分光学的知見から分子内異性化反応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]。これらのうち、MgNC $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ 遷移システムに関し、我々は、それまでの報告[4]より広範囲の振電バンドを観測し[2]、それらの振電バンドを利用し、 $A^2\Pi$ 状態の単一振電準位からの分散ケイ光スペクトルを測定した。さらに、その変角振動モードの解析から、 $X^2\Sigma^+$ 状態における MgNC MgCN の異性化反応に関する知見を得た[5]。今回、より多くの分散ケイ光スペクトルを測定することができ、その解析から変角振動モードと他の 2 つの伸縮振動モードとの相互作用についても情報を得ることができた。そこで、この発表では、新たに得られた $X^2\Sigma^+$ 状態の振動構造と異性化反応に関して報告する。

【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 はレーザー蒸発に用いたターゲットから、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。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。

【結果】MgNC の最低電子遷移、 $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ の LIF ケイ光励起スペクトルは、Wright と Miller により $0_0^0, 2_0^2(\kappa^2\Sigma^+), 3_0^1$ の振電バンドが観測されている[4] (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)。一方、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 $1_0^1 3_0^1$)、および、 0_0^0 から 1_0^1 までのエネルギー領域に存在する振電バンドを報告している[2]。これらの振電バンドのうち $3_0^n, n=0 \sim 3$ 、および、 $1_0^1 3_0^n, n=0 \sim 1$ を励起して測定した SVL 分散ケイ光スペクトルの解析から C-N と Mg-NC の 2 つの伸縮振動モードに関する振動定数が決定できた (これらの定数は、過去の本討論会(札幌)でも報告したが、今回の定数の方が、より精度の高い結果である)。既に報告されている分子軌道法による計算値[2, 6]は、今回決定された非調和定数も含んだ全ての定数と非常に良い一致を示している。

さらに、 $2_0^n, n=1, 2, 4, 6$ と $2_0^1 3_0^1, n=1, 2$ の振電バンドを励起して測定した SVL 分散ケイ光スペクトルの解析から、変角モードに関する振動定数を決定した。今回、この変角振動モードに関するケイ光スペクトルは、従来のスペクトルより分解能を上げて測定したため、 $X^2\Sigma^+$ 状態の変角振動準位に関する振動角運動量 (ℓ) による分裂も観測できている。この変角モードに関する振動定数も、これまでに分子軌道法による予測値が報告されている[2, 6]が、この予測値に関しても、非調和定数、および、振動角運動量定数を含めて、今回の実験値と驚くほど良い一致が見られている。

既に報告しているように、振動定数に関する分子軌道計算による予測値と実験値との良い一致に比べて、 $X^2\Sigma^+$ 状態における MgNC MgCN の異性化反応に関する状況は、計算と実験との間で隔たりが大きい。分子軌道計算により良く再現されている変角モードに関する振動定数から変角振動モードに関する力の定数を算出し、変角振動ポテンシャルを描く手法を採用することによって実験結果を素直に解釈すると、MgNC

MgCN の異性化反応のポテンシャル障壁は、ゼロ振動準位から測っておよそ 780 cm^{-1} と見積もられる。これに対して、分子軌道計算による予測値は、約 $2,000\text{ cm}^{-1}$ と、比較にならないほど大きな値となっている。

$X^2\Sigma^+$ 状態における MgNC MgCN の異性化反応ポテンシャル、つまり、CN 基の周囲を Mg が回転するという運動に対して、一般にメチル基の分子内回転の解析に広く用いられている束縛回転モデル (Hindered Rotation Model) を適用し、実験で得られた振動準位を再現するように MgNC と MgCN の構造で、それぞれ、全体最小 (global minimum)、局所最小 (local minimum) をもつ束縛回転ポテンシャル (ここでは、これが異性化反応ポテンシャルに対応) を決定した[5]。しかしながら、ここで用いた束縛回転モデルは、振動角運動量を表現できず、 $l=0$ に限られたモデルであるという制限をもっている (ただし、この束縛回転ポテンシャルは、例えば、2 原子分子の遠心力項を除いた断熱ポテンシャルに対応すると考えられるので、無意味なものではないと考えている)。そこで、実験で求めた $l=0 \sim 3$ の全ての変角振動準位に対して、平面内自由回転波動関数を基底関数とする束縛回転モデルではなく、球面調和関数 (空間内自由回転波動関数) を基底関数とする 3 次元回転モデルを適用して解析を行った。この新たな解析でも、束縛回転ポテンシャルと同様に束縛回転ポテンシャル、およそ 800 cm^{-1} の異性化反応ポテンシャル障壁が求まり、やはり、分子軌道計算による予測値とは大きく掛け離れている。

現在、この球面調和関数による展開とは別に、2 次元等価調和振動の波動関数を基底関数とした展開による解析も進めている (この解析は、非調和項として、正の 4 次項をもつ系 (例えば、MgOH の $X^2\Sigma^+$ 状態) の場合には、問題なく解析が進められるものの、今回のように、調和ポテンシャルに負の 4 次の非調和項が加わった場合、ポテンシャルが、無限大の障壁をもつ完全束縛型では無くなるため、振動準位とエネルギー固有値の対応がスムーズで無くなり、解析 (最小二乗フィット) に際し、少々、困難さが増す)。これは、最終的な結果ではないが、現時点では、この 2 次元等価調和振動の波動関数を基底関数とする解析でも、束縛回転モデルや球面調和関数による解析に近い結果が出ている。

注) 分子軌道計算で得られたポテンシャルに関し、MgNC のゼロ振動準位から異性化反応遷移状態のゼロ振動準位までのエネルギー差は、上記のように、約 $2,000\text{ cm}^{-1}$ であるが、MgNC のゼロ振動準位からポテンシャル障壁までの (つまり、反応遷移状態のゼロ振動準位を勘定に入れない場合の) エネルギー障壁は、約 800 cm^{-1} と見積もられ、実験結果と良い一致を示しているのではないかと、という指摘もある。しかし、この説明だと遷移状態のゼロ振動準位以下で反応が進むことになり、少々、理解に苦しむ点がある。

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

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

3) M. Fukushima and T. Ishiwata, 60th International Symposium on Molecular Spectroscopy, paper TC02 (2005); 19th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, paper L25 (2005); 他。

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

5) M. Fukushima and T. Ishiwata, in preparation.

6) T. Hirano, K. Ishii, T. E. Odaka, and P. Jensen, J. Mol. Spectrosc. 215, 42 (2002).