

MgNC $\tilde{A}^2\Pi$ 状態の変角振動準位

Bending vibrational levels of the $\tilde{A}^2\Pi$ state of MgNC

福島 勝、石渡 孝

広島市立大学 情報科学部

Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata

Faculty of Information Sciences, Hiroshima City University,

We have generated MgNC in supersonic free jet expansions, and measured the laser induced fluorescence (LIF) excitation spectra of the $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ transition. In our previous works, the Mg–NC and N–C stretching vibronic bands[1,2] and the low-lying bending vibronic bands, $2_0^1, \kappa^2\Sigma^+ -$ and $2_0^2, \kappa^2\Pi -$ and $\mu^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ [3] were analyzed. In the previous work[3], the two P sub-levels of the $\tilde{A}(02^0_0) \kappa^2\Pi$ vibronic level were analyzed separately (the reasons are as follows; (1) the $\mu^2\Pi_{1/2}$ level shows e/f parity splitting, (2) the two P sub-levels of the $\kappa^2\Pi$ level do not show the splitting, (3) the splitting is induced by Coriolis coupling of the $\mu^2\Pi_{1/2}$ with closely lying $(01^1_0) \kappa^2\Sigma^+$ level, (4) we need to compare the constants of the $\mu^2\Pi_{1/2}$ with those of the two of the $\kappa^2\Pi$ levels). In the present work, the $\tilde{A}(02^0_0) \kappa^2\Pi$ levels were analyzed simultaneously, and the constants obtained (Table 1). In the LIF excitation spectrum, the $2_0^2 3_0^1, \kappa^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$, vibronic band has been identified, which was assigned on the basis of the dispersed LIF spectrum from the single vibronic level (SVL). Rotational structure of the band is similar with that of the $2_0^2, \kappa^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$, band, but the analysis was not straightforward. Fixing the ground state constants, the structure has been analyzed (Table 1). In addition to the $2_0^2 3_0^1$ band, the $2_0^6, \kappa^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$, vibronic band has also been identified, which was assigned on the basis of the SVL dispersed LIF spectrum as well. Rotational structure is different from those mentioned above, but it looks that with closely lying two P sub-levels. Analysis of the band is not enough at the present, but the temporal constants were obtained (Table 1). The rotational constants, B' , except (02^6_0) , show a general tendency, which is that they are reduced as increasing with the ν_2 bending quantum number. The spin-orbit constants, A' , decrease remarkably with increasing with ν_2 . It is thought that this observation is caused by the decreasing of $\langle l_z \rangle$, the reflection of the orbital angular momentum on the molecular axis, with increasing with ν_2 . MgNC is meta-stable species in the $\tilde{A}^2\Pi$ state (while it is stable one in the $\tilde{X}^2\Sigma^+$ state), and the potential barrier of the isomerization reaction, $\text{MgNC} \rightleftharpoons \text{MgCN}$, is predicted to be about 1,500 and 2,300 cm^{-1} for the A' and A'' surfaces, respectively, measured from MgNC[6]. It is thought that the sudden decreasing of A' would be influenced by the reaction, though the two vibronic levels, (02^0_1) and (02^6_0) , are lower than the barrier.

【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 ν_2 変角振電準位の回転構造を解析し、 $(02^0_0) \mu^2\Pi_{1/2}$ 準位の P -type doubling を報告した[3]。一方、基底状態 $\tilde{X}^2\Sigma^+$ に関しては、 $\tilde{A}^2\Pi$ 状態の ν_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 ($\text{MgNC} \rightleftharpoons \text{MgCN}$) 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、 $2 A'$ と $1 A''$ の曲面で、それぞれ、 $1,500$ および $2,300 \text{ cm}^{-1}$ と予測されている[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 $(06^00) \kappa^2\Pi$ と $(02^01) \kappa^2\Pi$ 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。LIF は、ノズルオリフィスの下流、約 40 mm で観測し、LIF 分散ケイ光スペクトルは $f = 500 \text{ mm}$ の分光器を用いて測定した。LIF 励起スペクトルを高分解能で測定する際には、色素レーザーキャビティにエタロンを挿入し、エネルギー幅の狭帯域化を図った。

【結果】MgNC の $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ 電子遷移の $(02^00) \kappa^2\Pi - (00^00) ^2\Sigma^+$ 振電バンドは、既報にて解析している[4]。 $\tilde{A}^2\Pi$ 状態の (02^00) 振電準位は、 $\mu^2\Pi_{1/2}$ には e および f 準位の $(J + 1/2)$ に依存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 $\kappa^2\Pi_{3/2}$ の定数を比較するため、 $\kappa^2\Pi$ 準位の 2 つの P サブレベルをそれぞれ独立に解析した。今回、 $\kappa^2\Pi$ 準位の 2 つの P 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 $\tilde{A}(02^00) \kappa^2\Pi - \tilde{X}(00^00) ^2\Sigma^+$ バンドから約 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、 $\tilde{A}(02^00) \kappa^2\Pi - \tilde{X}(00^00) ^2\Sigma^+$ バンドと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 $\tilde{A}(02^01) \kappa^2\Pi - \tilde{X}(00^00) ^2\Sigma^+$ バンドの近傍 (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 準位 ($1/2$ と $3/2$) が近接し、 $3/2$ 準位の強度がやや弱くなっていると見ることができる。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、ある程度を再現可能な分子定数が得られた (Table 1)。

分子定数を比較すると、回転定数 B' は、 (06^00) 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、その大きさが極端に小さくなり、しかも、 (06^00) の方が (02^01) 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。 (06^00) と (02^01) 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、 (06^00) の方が変角振動の量子数が大きい、 A' 定数のより急激な低下を示していると考えられる。励起 $\tilde{A}^2\Pi$ 状態では、異性化反応のポテンシャル障壁が、 $2 A'$ のポテンシャル曲面に関して、約 $1,500 \text{ cm}^{-1}$ と予測されており、2 つの振電準位は、この障壁よりは低い、 A' 定数の低下は、異性化反応も影響してい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})

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

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).