

MgNC $\tilde{A}^2\Pi$ 状態の変角振動構造

The Low-lying Bending Vibronic Structure of the MgNC $\tilde{A}^2\Pi$

$\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ transition. In addition to the two vibronic bands, $2_0^1, \kappa^2\Sigma^{(+)}$ – and $2_0^2, \kappa^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$, reported previously, the $2_0^2, \mu^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ sub-band were found just above the 2_0^1 vibronic band. The most remarkable feature of this newly observed sub-band is unexpected rotational structure on the upper vibronic level, $\tilde{A}(020) \mu^2\Pi_{1/2}$; i.e. the rotational levels show splitting into the *e* and *f* sub-levels and have different rotational constants on the each rotational sub-level. Introducing the Coriolis coupling terms of $-J^+G^-$ and S^+G^- , which could be called the *G*-uncoupling operator and the spin-vibration interaction, respectively, into the rotational Hamiltonian, this unexpected rotational structure has been analyzed quite reasonably. Through the molecular constants of the $\tilde{A}(010) \kappa^2\Sigma^{(+)}$, $(020) \kappa^2\Pi$ and $\mu^2\Pi_{1/2}$ levels, the Renner-Teller vibronic structure on the v_2 bending mode in the $\tilde{A}^2\Pi$ state has been characterized.

【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[1, 2]。MgNC に関しては、これまでに、 $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ 電子遷移を観測し、励起状態 $\tilde{A}^2\Pi$ の Mg–N–C および C–N 伸縮振動モードについて解析した[2, 3]。今回は、MgNC の $\tilde{A}^2\Pi$ 状態の v_2 変角振動構造が解析できたので報告する。MgNC の $\tilde{A}^2\Pi$ 状態の v_2 変角振動構造は、電子状態がスピン二重項の Π 状態であるため、変角振動による Renner-Teller 効果とスピン軌道相互作用が同時に起こり、複雑な振動構造を示す。 $^2\Pi$ 状態の変角振動構造は、既に、理論と実験の両面から、広く検討されている。今回の MgNC の $\tilde{A}^2\Pi$ システムでは、従来の相互作用に加え、 $(020) \mu^2\Pi_{1/2}$ 振電準位に $(010) \kappa^2\Sigma^{(+)}$ 振電準位とのコリオリ相互作用による *P* 型二重分離が観測された。

【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。レーザー誘起蛍光 (Laser Induced Fluorescence; 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 $f = 500$ 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 v_2 変角振動バンドは、既に、 $2_0^1 \kappa^2\Sigma^{(+)}$ – と $2_0^2 \kappa^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ の 2 つの振電バンドが観測、解析されている[4]。今回、LIF 励起スペクトルで観測された振電バンド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ところ、 $(010) \kappa^2\Sigma^{(+)}$ バンドの数 cm^{-1} 高エネルギー領域に、新たな振電バンドが観測された。この新たな振電バンドは、ケイ光スペクトルの振動構造から 2_0^2 に帰属可能である。このバンドは、 $2_0^1 \kappa^2\Sigma^{(+)}$ バンドに極めて近接しているため、回転構造の一部が、既報の $2_0^1 \kappa^2\Sigma^{(+)}$ バンドの回転

スペクトルにも現れている。しかし、既報では、このバンドを不純物によるものと帰属している。我々は、この振電バンドの回転構造の全容を測定し、MgNC の $X^2\Sigma^+$ 電子状態に関する既知の回転定数を使って解析を試みたが、当初、ある程度の解析は可能であったものの、満足できる解析は不可能であり、分散ケイ光スペクトルの振動構造に基づく MgNC との帰属と相容れない状況であった。さらに、この新たな振電バンドの回転構造は、 $^2\Pi - ^2\Sigma$ 型の構造のうちの方のスピンサブバンド（最終的には、 $\Omega (= P) = 1/2$ に帰属される）と解釈されたが、もう片方のサブバンドは観測できない状況であった。回転構造の解析を進めたところ、この振電バンドの励起状態である $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$ 振電準位に、通常、 Λ 型二重分離（もしくは、 Ω^- あるいは P -type doubling とも言うべき）として現れる e および f パリティ準位の $(J+1/2)$ に依存した分裂が存在することが明らかとなった。しかし、もう片方の $(020)^2\Pi$ 振電準位である $(020)^2\Pi$ 振電準位には、パリティ準位の分裂が現れていないため、この分裂を（電子的） P 型二重分離として解釈することはできない。そこで、この $(020)^2\Pi_{1/2}$ 振電準位の分裂を、 $(010)^2\Sigma^+$ 振電準位とのコリオリ相互作用による（振電的） P 型二重分離であると考えた。このコリオリ相互作用は、 G -uncoupling とも言うべき $-J^+G^-$ 項と、spin-vibration 相互作用とも言うべき S^+G^- 項から生じる。このコリオリ相互作用は、これまでに、ほとんど報告例がなく、唯一、 C_3H の $\tilde{X}^2\Pi$ 準位で認められているに過ぎない[5]。この（振電的） P 型二重分離を e 準位に関し $-p(J+1/2)$ で表し、回転構造の解析を行ったところ、満足できる結果が得られ、（振電的） P 型二重分離定数は $p = 0.0081(2) \text{ cm}^{-1}$ と求まった。

既に解析されていた MgNC の $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ 電子遷移の 0_0^0 バンド、および、 v_2 変角振動バンド $2_0^1 \kappa^2\Sigma^+ -$ と $2_0^2 \kappa^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ 振電バンドを新たに解析し直し、それらの結果と今回の $2_0^2 \mu^2\Pi_{1/2} - \tilde{X}^2\Sigma^+$ 振電バンドの結果を用い、 $\tilde{A}^2\Pi$ 電子状態の v_2 変角振動モードに関する振電構造を解析した。その結果、 $\omega_2 = 193 \text{ cm}^{-1}$ および $\varepsilon = 0.35(1)$ が得られた。これらの定数に関して、実験的に $\omega_2 = 147(2) \text{ cm}^{-1}$ および $\varepsilon = 0.05$ [4]、および、分子軌道計算から $\omega_2 = 163.4 \text{ cm}^{-1}$ および $\varepsilon = 0.259$ [6] が報告されている。今回の実験で得られた定数は、計算から導かれた定数に近いのに対して、実験による既報値とは、大きく異なっている。この違いは、我々が、 $2_0^2 \kappa^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ と帰属している振電バンドを、既報では、 $2_0^2 \mu^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ と帰属しているためである。この振電バンドでは、 $P=1/2$ のサブバンドの方が、 $P=3/2$ より高いエネルギー領域に存在しており、また、今回、 $2_0^2 \mu^2\Pi_{1/2} - \tilde{X}^2\Sigma^+$ に帰属される振電バンドが観測できたため、今回の帰属の方が、より妥当であると考えられる。

今回求めた $(020)^2\Pi_{1/2}$ 振電準位における（振電的） P 型二重分離定数 p を、従来の Λ 型二重分離の p 定数の算出方法とほぼ同様の手法で計算し、これを v_2 変角振動モードの振電構造に関する定数（ ω_2 および ε ）や回転定数 B などの分子定数を用いて見積もったところ、ほぼ実験値を再現できた（なお、 P 型二重分離定数 p に関し、既報[5]では p に含まれる B 定数を $^2\Pi$ 振電準位の B として表しているが、我々は二重縮重調和振動子の基底関数による $\langle v_2+1 | B | v_2 \rangle$ としている点に差異がある）。

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

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

³⁾ M. Fukushima and Takashi Ishiwata, J. Mol. Spectrosc. 233, 210 (2005).

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

⁵⁾ S. Yamamoto, S. Saito, H. Suzuki, S. Deguchi, N. Kaifu, S. Ishikawa, and M. Ohishi, Astrophys. J. 348, 363 (1990); M. Kanada, S. Yamamoto, S. Saito, and Y. Osamura, J. Chem. Phys. 104, 2192 (1996).

⁶⁾ T. E. Odaka, T. Taketsugu, T. Hirano, and U. Nagashima, J. Chem. Phys. 115, 1345 (2001).