

【序】CO や CN などのリガンド分子 1 つが(軽)金属原子に化合した分子は、一般に、その異性化反応ポテンシャル障壁が比較的低く、分光学的知見から分子内異性化反応の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ては、その $A^2\Pi$ 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、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ている[4]。MgNC の場合には、Mg-N-C 変角振動 (ν_2) の振動数は、Mg-NC 伸縮振動 (ν_3) のほぼ 1/5 倍程度であり、変角振動は、比較的高い量子数まで、かなり広いプログレッションを示す。これに対して、本研究で注目する SiCN/SiNC システムでは、 ν_2 振動数が ν_3 のほぼ半分に近く、SiCN $A^2\Delta - X^2\Pi$ 遷移の分散ケイ光スペクトルには、これらの振動モード間の Fermi 共鳴が明瞭に観測されている。今回、SiCN $X^2\Pi$ 状態の振動構造の解析結果を報告し、さらに、この結果を基に、 $X^2\Sigma^+$ 状態での異性化反応ポテンシャルについても議論する。

SiCN/SiNC は、Harvard グループにより、それらの回転スペクトルが初めて観測され、それを基に星間空間からの観測スペクトルに SiCN が同定されている[5]。また、我々は、SiCN/SiNC の電子遷移の観測を試み、 $A^2\Delta - X^2\Pi$ 遷移の LIF ケイ光励起スペクトルを報告している[3]。さらに、量子化学計算では、SiCN はその異性体 SiNC より約 700 cm^{-1} ほど安定であり、SiCN SiNC の異性化の反応障壁は、約 $7,000\text{ cm}^{-1}$ と、比較的高い数値が予測されている[6]。

【実験】SiCN 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。Si 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】我々の電子遷移の観測では、SiCN に関し 0_0^0 、および、2 つ振電バンドが観測された[3]。このうち、後者は、(励起 $A^2\Delta$ 状態における) 2^2 と 3^1 の振電準位間の Fermi 共鳴により分裂した 2 つのバンドと帰属された。また、全ての振電バンドは、基底 $X^2\Pi$ 状態の 2 つのスピ成分からの遷移が、共に観測されている。本研究では、観測された 6 つの振電バンドを励起して SVL 分散ケイ光スペクトルを測定した。観測されたスペクトルには、C-N の伸縮振動モード (ν_1)、および、 ν_2 と ν_3 の 2 つの振動モードが明瞭に観測された。測定されたケイ光スペクトルには、以下に示す 2 の特徴がある。(1) 基底電子状態が $^2\Pi$ であるため、 ν_2 変角振動モードは、Renner-Teller 相互作用と共に、電子スピンによる分裂も示し、複雑な振動構造を示す。(2) さらに、 $2\times\omega_2 \sim \omega_3$ であるため、基底状態においても Fermi 共鳴による分裂が認められ、 ν_2 と ν_3 の振動構造は、よりいっそう複雑なものとなっている。実際に、測定されたスペクトルでは、 ν_3 伸縮振動準位が分裂した ν_2 変角振動準位の間観測されており、 ν_3 伸縮振動準位の一部には、 ν_2 モードとの Fermi 相互作用による分裂も観測されている。ここで、この分裂が $\Omega = 3/2$ スピン準位にのみ観測されて

いる点は、特に注目すべき点であり、この原因が偶然な共鳴(つまり、準位の近接)によるものなのか、あるいは、何らかの意味を提示しているものなのか、に興味をもたれる。² Π 電子状態における Renner-Teller、および、Fermi 相互作用に関しては、既に検討がなされている。Renner-Teller 相互作用に関しては、 Π 電子状態の縮退が変角運動により解けた結果に生ずる 2 つの電子状態ポテンシャルの関係を示す Renner-Teller パラメーター ε と変角振動数 ω_2 とから変角振動準位の分裂を表し、また、スピン-軌道相互作用定数 A_{so} によるスピン準位の分裂を表す解析手法が提案されている。一方、Fermi 相互作用については、 (n_1, n_2+2m, n_3-m) , $m = 0, 1 \dots n_3$ のポリアッド間に $\Delta\Lambda = 0$ と ± 2 に対応した W_1 と W_2 の 2 つの相互作用を考慮した解析手法が検討されている。今回観測された振動構造は、これまで提案されている解析手法のうち、2 つの相互作用を摂動 (Renner-Teller パラメーター ε に関する 4 次項まで) により考慮した手法[7]を用いて解析を試みた。現在のところ、観測された全ての振動構造を完全に再現できる結果には至っていないが、これまででベストと言える解析結果で得られた 3 つの振動モードの基準振動定数は、既に報告されている分子軌道法による基準振動定数の予測値[6]とある程度、良い一致を示している。

解析結果が不十分である理由の 1 つは、Fermi 分裂が $\Omega = 3/2$ のスピン成分で顕著に観測されていることにある。このため、2 つのスピン状態間で Fermi 相互作用の大きさが異なり、従来の解析手法ではその影響を網羅できないのではないかと考えられる(上述の ” 何らかの意味 ” に対応)。現在、この点を明らかにするために、両スピン状態を異なる Fermi 相互作用定数で表す方法 (例えば、一方のスピン状態の Fermi 相互作用定数 (W_1 と W_2) を他方の定数に対してパラメーター化して表す) などの現象論的手段による解析を検討している。一方、これまでの解析結果からは、SiCN $X^2\Pi$ 状態が比較的大きな非調和項をもつという特徴も示唆されている。用いている解析手法では、非調和定数 (g_4 と g_4' ; さらに、Renner-Teller 補正項 g_k も加える) も ε に関する摂動として取り入れており、この手法が不十分という可能性もある。このため、Renner-Teller、および、Fermi 相互作用の行列要素を直接解く手法も試みている^(注)。SiCN $X^2\Pi$ 状態の振動準位の解析が、従来の手法では不十分である原因の 1 つとして、異性化反応ポテンシャルの影響があるのではないかと考えている。従来の分光学的解析手法では、比較的、調和に近い変角振動ポテンシャルについて議論されているに過ぎない。SiCN $X^2\Pi$ 状態の場合、異性化障壁は、 $7,000 \text{ cm}^{-1}$ と比較的高く予想されているが、異性化反応の影響が現れる可能性は否定できず、現在実施中の現象論的な改良手法の結果を基に、この点についても検討してみたい。

注) 現在までのところ、単純に行列要素を直接解く手法でも、満足できる結果は得られていない。ただ、前述の Fermi 分裂のスピン状態依存は考慮していない。今後、これも検討する予定である。

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, 62th International Symposium on Molecular Spectroscopy, paper TA05 (2007); 他.

⁴⁾ M. Fukushima and T. Ishiwata, in preparation.

⁵⁾ A. J. Apponi, M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus, Astrophys. J. 536, L55 (2000); M. C. McCarthy, A. J. Apponi, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus, J. Chem. Phys. 115, 870 (2001).

⁶⁾ N. A. Richardson, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 119, 12946 (2003).

⁷⁾ D. Gauyacq and CH. Jungen, Mol. Phys. 41, 383 (1980); J. M. Brown and F. Jorgensen, Adv. Chem. Phys. 52, 117 (1983);

M. W. Wu, F. J. Northrup, and T. J. Sears, J. Chem. Phys. 97, 4583 (1992); 他.