

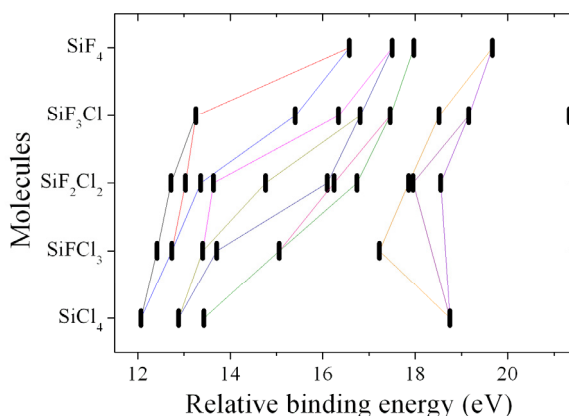
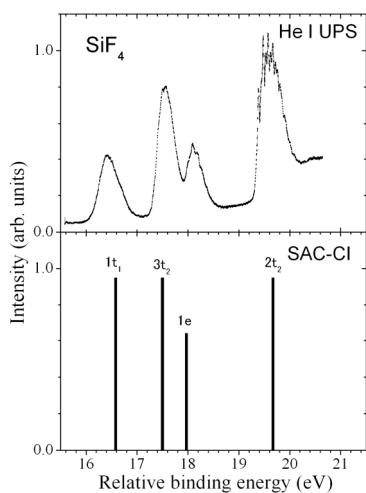
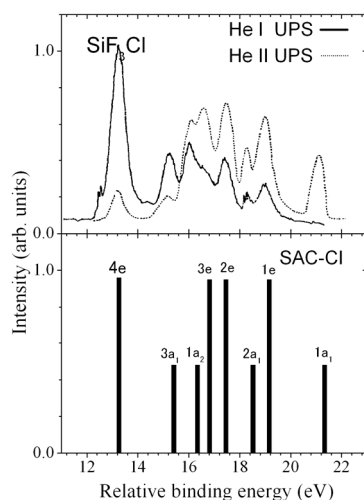
シリコン化合物の特徴的な光物性に関する理論的研究

江原正博¹、○西山嘉一¹、中辻博²(京大院工¹、量子化学研究協会^{1,2})

序 シリコン-ハロゲン化合物($\text{SiF}_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n=0-4$))は半導体加工(CVD)、光ファイバー材料等で有用とされている。これらの物質について電子構造を明らかにすることは材料化学の観点からも極めて重要である。しかしこれまで理論計算では $n=1-3$ については RHF 計算による Koopmans による帰属のみが報告されており、Valence のイオン化状態に関する研究はあまりなされていない。本研究では、SAC-CI 法[1]を用いてこれらの分子の電子構造の詳細な研究を行った。さらにカルボテトラシラン($(\text{SiMe}_2)_4(\text{CH}_2)_n$ ($n=1-4$))の σ 共役による特徴的な光物性についても研究を行った。

 $\text{SiF}_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n=0-4$)のイオン化スペクトル[2]

図 1 に $\text{SiF}_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n=0-4$)のイオン化エネルギーを比較する。図 2-6 にはイオン化スペクトルを示す。これらの分子のイオン化状態について SAC-CI 法は実験をほぼ正確に再現することに成功した。帰属は SiF_4 では 16.58eV ($1T_1$: F 由来)、 17.50eV ($3T_2$: F 由来)、 17.97eV ($1E$: F 由来)、 19.67eV ($2T_2$: Si-F 結合由来)、 SiCl_4 では 12.07eV ($2T_1$: Cl 由来)、 12.89eV ($8T_2$: Cl 由来)、 13.43eV ($2E$: Cl 由来)、 15.45eV ($7T_2$: Cl 由来)、 18.75eV ($7A_1$: Si-Cl 結合由来)となった。

図 1. $\text{SiF}_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n=0-4$)のイオン化エネルギー図 2. SiF_4 の実験と SAC-CI 法によるイオン化スペクトル図 3. SiF_3Cl の実験と SAC-CI 法によるイオン化スペクトル

イオン化エネルギーは F が Cl に置換されるに従って、低エネルギー側にシフトしていく。これはハロゲンのイオン化エネルギーを反映している。このように SAC-CI 法によって一連の $\text{SiF}_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n=0-4$)の化合物について信頼性の高い帰属を与えることができ、置換体の電子構造の変化を解析することができた。

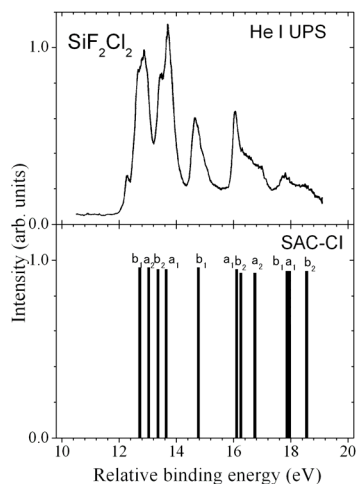


図 4. SiF_2Cl_2 の実験と SAC-CI 法によるイオン化スペクトル

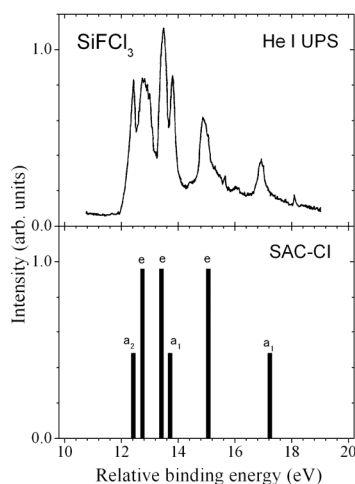


図 5. SiFCl_3 の実験と SAC-CI 法によるイオン化スペクトル

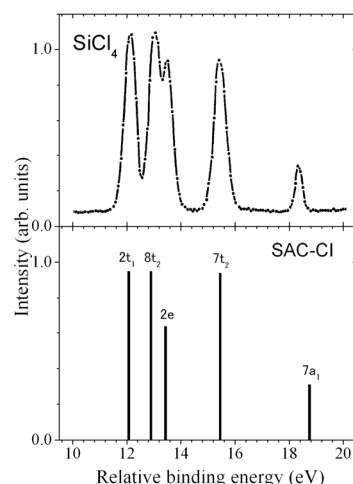


図 6. SiCl_4 の実験と SAC-CI 法によるイオン化スペクトル

$(\text{SiMe}_2)_4(\text{CH}_2)_n$ ($n=1-4$)の光物性[3]

カルボテトラシランでは、特徴的な吸収ピークが $(1A \rightarrow 2A)$ が2つの吸収ピークの間に見られた。また、遷移エネルギーは二面角の変化に対して一定であるが、遷移強度は著しい影響を受ける。本研究ではこれらの分子のスペクトルを計算し、励起状態の二面角依存性を詳細に研究した。

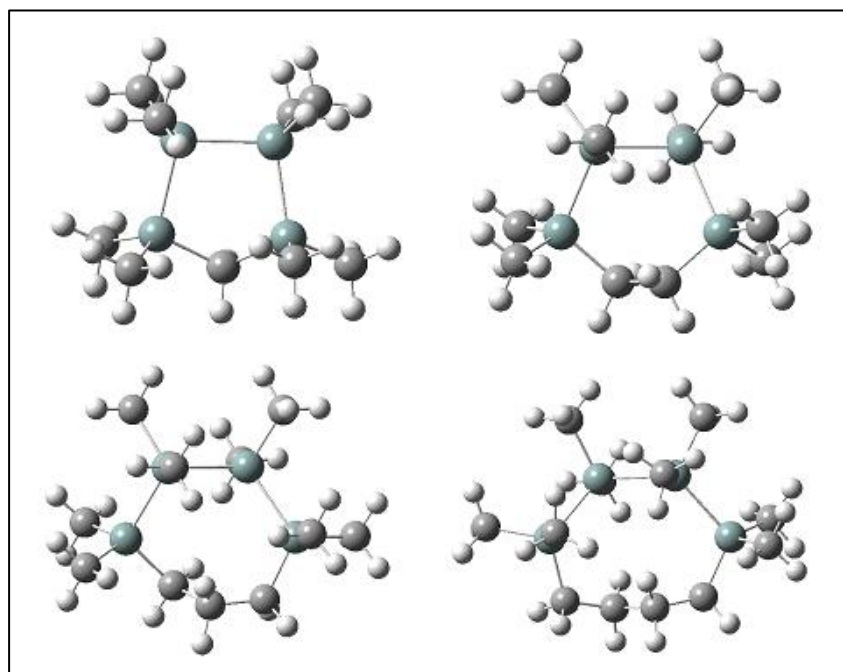


図 7. カルボテトラシラン $(\text{SiMe}_2)_4(\text{CH}_2)_n$ ($n=1-4$) の最適化構造

- [1] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 59, 362(1978); *ibid* 67, 329, 334 (1979).
 [2] R. Jadrny, L. Karlsson, L. Mattsson, K. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.* 49, 203 (1977); T. A. Carlson, A. Fahlman, M. O. Krause, T. A. Whitley, F. A. Grimm, M. N. Piancastelli, J. W. Taylor, *J. Chem. Phys.* 84, 641 (1986).
 [3] R. Imhof, H. Teramae, J. Michl, *Chem. Phys. Lett.* 500, 270 (1997).