

【序】CN や CO 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、その分子内異性化反応のポテンシャル障壁が比較的 low、分光学的知見から異性化過程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 $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ 遷移に関しては、その $A^2\Pi$ 状態の単一振電準位 (Single Vibronic Level; SVL) 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ーションを示す。これに対して、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 SVL 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。昨年の本討論会では、SiCN $X^2\Pi$ 状態の振動構造の解析結果などを報告した。今回、SiCN の $X^2\Pi$ 状態におけるスピン軌道相互作用定数と $A^2\Pi$ 状態の振動構造について報告する。

SiCN/SiNC は、Harvard の研究グループにより、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]。我々は、SiCN $A^2\Delta - X^2\Pi$ 遷移の 0-0 バンドの回転構造の解析から、 $X^2\Sigma^+$ 状態における回転定数 B とスピン軌道相互作用定数 A を決定したが、 B 定数はマイクロ波スペクトルの解析結果と一致するものの、 A 定数は倍近い食い違いを見せている。

【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。高分解能スペクトルの測定の際には、色素レーザーの共振器内にエタロンを挿入し、レーザーエネルギー幅の狭帯域化を図った ($\sim 0.02\text{ cm}^{-1}$)。

【結果】我々の電子遷移 (LIF 励起スペクトル) の観測では、SiCN の $A^2\Delta - X^2\Pi$ 遷移が予想されるエネルギー領域 (SiNC もこのエネルギー領域に近い) に、いくつかの振電バンドが観測された[3]。これらの振電バンドからの SVL 分散ケイ光スペクトルを測定したところ、振電バンドのいくつかは、コールドバンドの特徴をもっていたものの、ホットバンドの特徴 (つまり、励起エネルギーより高い領域に振電バンドが観測されている) をもつ振電バンドも存在した。観測した振電バンドのうち、まず、最も低いエネルギー領域に存在するバンドグループに注目する。このグループは、高エネルギー側の比較的強いコールドバンドと、そこから約 -140 cm^{-1} 離れたホ

ットバンドの 2 つの振電バンドから成る。これらの振電バンドを励起して得られる SVL 分散ケイ光スペクトルは、ほぼ似た振動構造を示すが、高、および、低エネルギー側バンド（つまり、それぞれ、コールド、および、ホットバンド）の大きな違いは、全ての振電バンドが約 140 cm^{-1} のサテライトバンドを、それぞれ、低、および、高エネルギー側にもっている、ことである。このことから、これら 2 つの振電バンドは、基底状態（下の電子状態）で約 140 cm^{-1} に分裂した 2 つの準位から、励起状態（上の状態）の 1 つの準位（もしくは、近接した 2 つの準位）への遷移であろう、と考えた。これら 2 つの振電バンドの回転構造は、どちらも 2 つの $\pi - \pi$ 型構造（P、Q、R の 3 つの枝からなる構造）であるが、高、および、低エネルギー側バンドでは、それぞれ、低、および、高エネルギー側の $\pi - \pi$ 型構造の方が、かなり強い強度をもっている（実際、遷移強度の弱い低エネルギー側のバンドでは、低エネルギー側の弱い $\pi - \pi$ 型構造は、当初、解析できず、一通りの考察の後に、注意深く行った再測定により解析可能となった、という経緯がある）。報告されている回転スペクトルから、SiCN の電子状態が ${}^2\Pi$ と結論されていること[5]、および、量子化学計算でも、基底電子状態は ${}^2\Pi$ 、さらに、励起状態に ${}^2\Delta$ の存在が予測されていること[6]、さらに、等原子価構造をもつ CCN で紫外部に $A\ {}^2\Delta - X\ {}^2\Pi$ 遷移が観測されていること[7]から、この 2 つの振電バンドの回転構造を $A\ {}^2\Delta - X\ {}^2\Pi$ として解析（観測された回転準位の最小二乗解析）した。この結果、基底状態 $X\ {}^2\Pi$ に関して回転定数 $B'' = 0.18491(9)\text{ cm}^{-1}$ 、および、スピン軌道相互作用定数 $A'' = 140.806(5)\text{ cm}^{-1}$ 、また、励起状態 $A\ {}^2\Delta$ に関して $B' = 0.19334(9)\text{ cm}^{-1}$ と $A' = 4.1933(9)\text{ cm}^{-1}$ 、さらに、バンドオリジン $T_0 = 29,261.609(2)\text{ cm}^{-1}$ が得られた。

マイクロ波スペクトルの解析結果からは、 $B'' = 0.1849083\text{ cm}^{-1}$ 、 $A'' = 70.78\text{ cm}^{-1}$ が報告されており、回転定数 B'' はマイクロ波の結果と一致するものの、スピン軌道相互作用定数 A'' は倍近い食い違いを見せている。マイクロ波スペクトルでは、同じスピン状態内の遷移（つまり、 $\Omega = 1/2$ 、および、 $\Omega = 3/2$ 状態内）しか観測されておらず、 A 定数は 2 次の摂動項から推定しているに過ぎない。一方、我々の電子スペクトルでは、 $X\ {}^2\Pi$ と $A\ {}^2\Delta$ 状態の 2 つのスピン状態間の 4 つの遷移を直接観測しており、 A 定数に関しては、電子スペクトルの解析から求めた定数の方が高い信頼性を有するものと思われる。量子化学計算によると、SiCN の不対電子は、 $X\ {}^2\Pi$ 状態において、主に Si 原子に局在化していると予想されており、Si 原子の基底状態 $3p^2$ のスピン軌道相互作用定数の報告値 148.9 cm^{-1} [8]と比較しても、電子スペクトルからの A 定数に矛盾はない。さらに、SiH の基底状態 $X\ {}^2\Pi$ の A 定数も 143.35 cm^{-1} と報告されており[9]、SiCN と SiH の電子構造の類似性を考慮すると、電子スペクトルからの A 定数が支持されると考えられる。

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⁾ H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules, Elsevier, Amsterdam.

⁸⁾ H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules, Elsevier, Amsterdam.

⁹⁾ A. E. Douglas, Can. J. Phys. 35, 71 (1957).