

## SiNSi ラジカルのレーザー分光

(東大院・総合<sup>1</sup>、広島市大・情報<sup>2</sup>)○本良千隼<sup>1</sup>、住吉吉英<sup>1</sup>、遠藤泰樹<sup>1</sup>、福島勝<sup>2</sup>、石渡孝<sup>2</sup>

【序】ケイ素化合物は半導体や無機材料などとして工業的に重要であり、その生成や反応に関連してケイ素含有ラジカルに興味を持たれる。また、これまでに星間空間においてケイ素を含む化学種がいくつか検出されており、宇宙科学の面でも興味深い対象である。しかし、例えば炭素含有ラジカルと比べると、ケイ素含有ラジカルに関する情報は少なく、更なる研究が期待される。

Si<sub>2</sub>Nラジカルは初めに質量分析法によってその存在が確かめられた[1,2]。ab initio計算によれば3つの構造異性体が存在し、対称直線構造(SiNSi)が最安定であると予想されている[3]。BrughとMorseは共鳴2光子イオン化法によってSi<sub>2</sub>Nラジカルを観測し、その一部をSiNSiの $^2\Sigma_u^+ \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{g,1/2}$ バンドに帰属した[4]。その後SiNSiについては、N<sub>2</sub> matrix中で振動遷移[5]が観測されているほか、分散蛍光スペクトルの解析によって $\tilde{X}^2\Pi_g$ 状態のRenner-Teller効果について研究が行われている[6]。最近、著者らの一部は $^2\Delta_u \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_g$ 遷移のオリジンバンドを初めて観測し、両方の状態のスピ軌道相互作用定数も決定した[7]。我々は同じ電子状態の振動励起状態と、それ以外の新しい電子状態についても情報を得たので報告する。

【実験】N<sub>2</sub> 10%とphenylsilane 約0.2%をArで希釈したガスを真空チャンバー内で超音速ジェットとして噴出し、2 kV程度の電圧のパルス放電によってSiNSiラジカルを生成した。放電電極をステンレス製からTi製に替えることで選択的な生成が可能となり、信号のS/N比が改善した。Nd:YAG励起のパルス色素レーザーを用いてUV光を発生させ、分子ジェットに照射した。蛍光を光電子増倍管で検出し、回転構造まで分離したレーザー誘起蛍光(LIF)スペクトルを測定した。また、いくつかの励起状態からの分散蛍光(DF)スペクトルも観測した。

【ab initio 計算】MOLPROプログラムを用いてMRSDCI+Q/cc-pVTZレベルで計算を行い、いくつかの電子状態について最安定構造、スピ軌道相互作用定数、調和振動数を予想した。

【結果】まず、LIF分光法によって29200–33300 cm<sup>-1</sup>領域をスキャンした結果、ケイ素と窒素を含む化学種に由来する振電バンドをいくつか観測した。LIFスペクトルの一例を図1に示す。著者らの一部が報告しているバンドを含む3つの $^2\Delta_u \leftarrow ^2\Pi_g$ バンドと1つの $^2\Sigma_u^+ \leftarrow ^2\Pi_{g,1/2}$ バンドが観測され、いずれも下位状態は $\tilde{X}(000)\Pi_g$ であった。上位状態の回転定数および $\Delta_u$ 振電状態のスピ軌道相互作用定数は、 $\tilde{B}^2\Delta_u$ 状態に対するab initio計算による値と良く一致した。また、 $^2\Sigma_u^+$

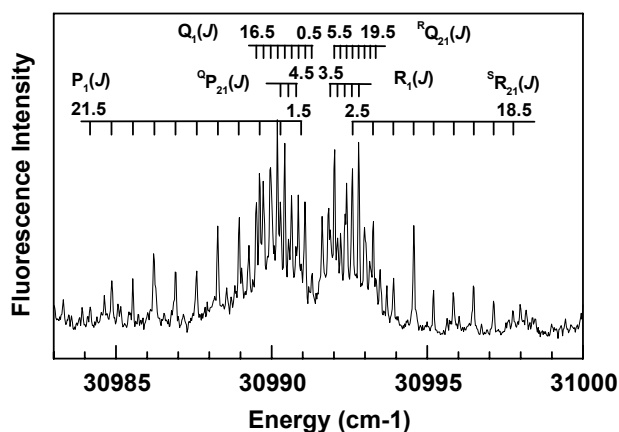


図1  $^2\Sigma_u^+ \leftarrow ^2\Pi_{g,1/2}$ 振電バンドのLIFスペクトル

${}^2\Pi_{g,1/2}$ バンドにおける核スピン統計から、この分子種は2つの等価な $I = 0$ 核をもつことがわかった。以上のことから、これらのバンドを ${}^{28}\text{SiN}{}^{28}\text{Si}$ ラジカル $\tilde{B}{}^2\Delta_u \leftarrow \tilde{X}{}^2\Pi_g$ 系列に属すると結論付け、それぞれ表のように帰属した。また、その他に $\tilde{X}{}^2\Pi_g(000)$ 状態からの ${}^2\Pi_u \leftarrow {}^2\Pi_{g,1/2}$ バンドも観測された(表の右端)。この遷移の上位状態ではスピン成分の分裂が見られないが、回転線の現れ方から $\Sigma$ 電子状態の $\Pi_u$ 振電状態であると考えられる。現在その帰属を検討している。より高いエネルギー領域にも ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$ 型バンドが観測されており、現在解析を進めている。

表 観測された SiNSi ラジカル $\tilde{B}$ の振電状態

	$\tilde{B}{}^2(000)\Delta_u^a$	$\tilde{B}{}^2(02^00)\Delta_u$	$\tilde{B}{}^2(02^20)\Sigma_u^{(-)}$	$\tilde{B}{}^2(100)\Delta_u$	$\Pi_u$
$T^b$	30460.224(2)	30908.4(1)	30920.67(2)	31050.7(1)	30889.999(1)
$A$	2.623(2)	2.6(1)	-	2.4(1)	0
$B$	0.11220(4)	0.11279(9)	0.11280(7)	0.1121(1)	0.11470(4)
$\gamma$	-	-	0.0152(2)	-	-
$10^3p$	-	-	-	-	1.4(3)
$10^4q$	-	-	-	-	-2.3(1)
$\sigma$	0.008	0.007	0.011	0.007	0.005

<sup>a</sup> This vibronic state has already been reported (Ref.7).

<sup>b</sup> Band origin of vibronic bands relative to the  $\tilde{X}{}^2\Pi_g(000)$  state.

次に、 $\tilde{B}$ 状態の $(000)\Delta_u$ 、 $(02^20)\Sigma_u^{(-)}$ 振電状態と $\Pi_u$ 振電状態からのDFスペクトルを測定した。 $\tilde{B}$ 状態のどちらの振電状態を励起した場合も、 $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ 系列しか観測されなかった。一方、 $\Pi_u$ 振電状態を励起した場合、 $\Pi_u \rightarrow \tilde{X}$ に加えて11000–14000 $\text{cm}^{-1}$ 領域に明確な

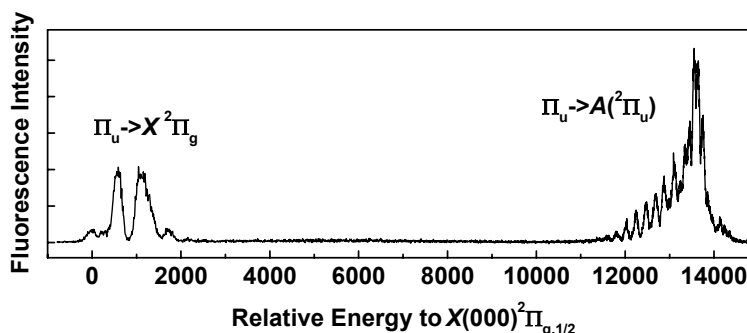


図2  $\Pi_u$ 振電状態励起のDFスペクトル

振動のプログレッションが観測された(図2)。ab initio計算によれば、このエネルギー領域には ${}^2\Pi_u$ 電子状態に相関する ${}^2A_1$ 、 ${}^2B_1$ 状態が存在しており、 ${}^2A_1$ 状態では大きく屈曲した構造が予想されている。よって、11000–14000 $\text{cm}^{-1}$ 領域の振電バンドを $\Pi_u \rightarrow \tilde{A}({}^2\Pi_u)$ 系列に属するlinear-bent型遷移と考えている。講演ではその詳細についても議論する。

- [1] F. A. L. Anet, JACS **89**, 2492 (1967)
- [2] M. Iraqi, N. Goldberg, and H. Schwarz, JPC **97**, 11371 (1993)
- [3] F. R. Ornellas and S. Iwata, JCP **100**, 10919 (1996)
- [4] D. J. Brugh and M. D. Morse, CPL **267**, 370 (1997)
- [5] G. Meloni, S. N. Cesaro, and N. Sanna, CPL **343**, 113 (2001)
- [6] P. R. Bunker, R. Guerout, Z. J. Jakubek, P. Jensen, and S. N. Yurchenko, JMSt **795**, 9 (2006)
- [7] M. Fukushima and T. Ishiwata, 63rd. Intl. Symp. on Mol. Spec. MF03 (2008)