

【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ている[1, 2, 3]。このうち、SiCN $A^2\Delta - X^2\Pi$ 遷移を観測した際に、その測定したスペクトルの中に、従来報告されている分子種による信号としては帰属できない振電バンドがいくつか観測された。現時点において、本論で述べるように、そのうちの 1 つが SiCSi $1^1\Sigma_u^+ - X^1A_1(1^1\Sigma_g^+)$ 遷移である可能性があり、現在、実験、および、解析を進めている。

星間空間ではケイ素の元素存在比が比較的高く、ケイ素を含んだ分子は星間分子として、古くから興味もたれている。特に、SiC₂ は C_{2v} の分子対称性をもち、双極子モーメントを有するため、回転スペクトルの観測が可能であり、実際、星間分子として、電波観測により数多くの観測がなされ、その観測結果に基づいて天文学的研究が展開されている。この SiC₂ との関連から、SiCSi にも多くの感心もたれ、1980~90 年代にかけて様々な量子化学計算が報告されており、その結果、基底状態の最安定構造は、SiC₂ 同様、 C_{2v} であると予測され、精密な分子構造も推定されている[4]。これらの予測情報を基に、実験室において、そのスペクトル観測が試みられているが、マトリクス中では、SiCSi の赤外スペクトルが報告されている[5]ものの、気相では、回転、振動、電子遷移のいずれも、未だに観測の報告はない。

本研究では、偶然に観測された未帰属の振電バンドの回転構造を解析し、その回転定数から、そのスペクトル分子種が SiCSi であり、その遷移が $1^1\Sigma_u^+ - X^1A_1(1^1\Sigma_g^+)$ であろうと考えられるので、報告する。

【実験】未帰属の振電バンドは SiCN のジェット分光実験にて不純物として観測された信号であり、実験条件は SiCN のそれと同様である[3]。この未帰属分子種は、レーザー蒸発法により生じる Ar プラズマ中で生成した。この分子種中の Si(現在、SiCSi と考えているので)は、レーザー蒸発に用いたターゲットから供給した。分子種中の C は CN のソースである CH₃CN がプラズマ中で分解することにより供給されているものと思われる。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、高分解能スペクトルの測定では、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 (~ 0.02 cm⁻¹)。単一振電準位 (Single Vibronic Level; SVL) からの分散ケイ光スペクトルは、LIF を 500 mm 分光器で分光して測定した。

【結果】Ar ジェット中で観測した未帰属の振電バンドは、35,416 cm⁻¹ の紫外領域にバンドオリジンをもち、低エネルギー側にシェードしている。この回転構造は、P、Q、R の 3 つのブランチからなり、“単純な回転解析”の結果、回転定数が $B' = 0.2164$ cm⁻¹、 $B'' = 0.25012$ cm⁻¹ と得られた。仮に、この分子種が SiCSi ならば、Si の安定同位体種 ²⁸Si の核スピンの 0 であるため、 X^1A_1 電子基底状態では + パリティ(もしくは s パリティ)の回転準位のみ存在することになる。“単純な回転解析”とは、全ての回転準位が存在すると過程した場合の解析であり、偶パリティの回転準位のみ存在する場合に

は、回転定数は、その半分程度となる。分子軌道計算では、 $1/2(B+C)$ が約 4100 MHz と報告されており[4]、観測スペクトルから得られた回転定数 B'' の半分は、ほぼ、この値に相当している。これが、今回注目する未帰属の振電バンドが SiCSi の $1^1\Sigma_u^+ - X^1A_1 (1^1\Sigma_g^+)$ 遷移であろう考える根拠の1つである。

MR CI レベルの量子化学計算では、 $X^1A_1 (1^1\Sigma_g^+)$ 電子基底状態の他、 $1^1\Delta_u, 1^1\Sigma_u^-, 1^1\Pi_u, 1^1\Pi_g, 1^1\Sigma_u^+, 1^1\Delta_g$ の多くの電子励起状態が予測されている[4]。これらは、 $1^1\Delta_g$ を除き、直線構造が最安定な電子状態であるが、この非直線 $1^1\Delta_g$ 状態による非交差 (avoided crossing) により、多少、複雑な状況が予想されている。この計算結果からは、 $1^1\Delta_u, 1^1\Sigma_u^-$ と $1^1\Pi_u$ がほぼ 2.7 eV 程度であり、 $1^1\Delta_u^-$ 、および、 $1^1\Pi_u - X^1A_1 (1^1\Sigma_g^+)$ 遷移が青の可視領域に存在し、さらに、 $1^1\Sigma_u^+$ は 4.9 eV 程度で、 $1^1\Sigma_u^+ - X^1A_1 (1^1\Sigma_g^+)$ 遷移は $39,500\text{ cm}^{-1}$ 程度と予想されている。本研究では、分子軌道計算プログラム パッケージ molpro [6] を用いて、既報 [4] より大きな基底関数 (aug-cc-pV(Q+d)Z) を使用して、同様の計算を試みたところ、 $1^1\Sigma_u^+ - X^1A_1 (1^1\Sigma_g^+)$ 遷移が、 $37,400\text{ cm}^{-1}$ と報告値より低い遷移エネルギーが得られた。この予測値の違いの原因は、現在、検討中であるが、観測した振電バンドは、この SiCSi の $1^1\Sigma_u^+ - X^1A_1 (1^1\Sigma_g^+)$ 遷移の直線-屈曲遷移であろうと考えている。励起状態は直線構造のため、回転構造が低エネルギー側にシェードすること、つまり、 $B' < B''$ と矛盾していない。

今注目している振電バンドからの SVL 分散ケイ光スペクトルは測定しているが、現時点では、分解能の低いものに留まっている。観測できた振動構造からは、多原子分子であろうということは判別できるものの、報告されている基準振動数との詳細な比較も困難な段階である。現在、エネルギー分解能を上げたスペクトルの測定を計画しており、発表では、この $X^1A_1 (1^1\Sigma_g^+)$ 電子基底状態の振動構造からも議論したい。

LIF 励起スペクトルには、今注目している振電バンドの約 90 cm^{-1} 高エネルギー位置に、この振電バンドと似た特徴 (回転構造の輪郭やケイ光寿命) をもつバンドが観測されている。しかしながら、このエネルギー領域が色素レーザーの発振領域の限界にあり、実験的問題から、その回転構造を分離したスペクトルの測定には至っていない。

上で述べた本研究の分子軌道計算でも、既報 [4] と同様な電子励起状態が、いずれも報告値より低いエネルギーであるものの、予想されている。実験では、同じ実験条件で、 Si_2 の $L^3\Pi_g - D^3\Pi_u$ 遷移の約 $28,000\text{ cm}^{-1}$ から高いエネルギー領域 (紫外) を観測しているが、この観測範囲内には SiCN $A^2\Delta - X^2\Pi$ 遷移 [3] や SiNSi のいくつかの電子遷移 [7]、それに SiCH₂ の電子遷移 [8] が確認されているものの、今回注目している振電バンドの他に、SiCSi の電子遷移の可能性をもつバンドは認められていない。

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

²⁾ M. Fukushima and T. Ishiwata, J. Chem. Phys. 127, 044314 (2007); 他.

³⁾ M. Fukushima and T. Ishiwata, 62th International Symposium on Molecular Spectroscopy, paper TA05 (2007); 他.

⁴⁾ A. Spielfiedel, S. Carter, N. Feautrier, G. Chambaud, and P. Rosmus, J. Phys. Chem. 100, 10055 (1996); 他.

⁵⁾ J. D. Presilla-Marquez and W. R. M. Graham, J. Chem. Phys. 95, 5612 (1991); 他.

⁶⁾ MOLPRO 2009.1, H.-J. Werner and P. J. Knowles.

⁷⁾ 本良千隼、住吉吉英、遠藤泰樹、福島勝、石渡孝、第 2 回分子科学討論会 1B03、福岡 (2008); 他.

⁸⁾ W. W. Harper, K. W. Waddell, and D. J. Clothier, J. Chem. Phys. 107, 8829 (1997).