

SiNSi ラジカルの  $\tilde{B}$  状態における振電バンドの

## 高分解能 LIF スペクトルの観測

(東大院総合<sup>1</sup>、群馬大院工<sup>2</sup>) ○梅木博也<sup>1</sup>、本良千隼<sup>1</sup>、中島正和<sup>1</sup>、住吉吉英<sup>2</sup>、  
遠藤泰樹<sup>1</sup>

【序】直線構造の SiNSi ラジカルは Si<sub>2</sub>N 分子の中で最も安定な異性体であり、唯一分光学的検出がなされている。紫外域には多数の振電バンドが観測されており、そのほとんどのバンドについて回転解析がなされている[1]。さらに、この分子には可視域にも電子基底状態からの遷移が許容な電子状態 ( $1^2\Pi_u$ ) が存在していることが分かっている。我々が行なった理論計算 (MRSDCI+Q / cc-pVTZ) から、この可視域に存在する  $1^2\Pi_u$  状態は分子の折れ曲がりに伴い Renner-Teller 効果によって 2 つの電子状態 ( $\tilde{A}$  状態、 $\tilde{B}$  状態) に大きく分裂することが予想されている (図 1)。よって、可視域の電子状態での分子の幾何構造に関する実験データを得ることは興味深い。

可視域に関しては、これまでに我々のグループが 13300 – 13800 cm<sup>-1</sup> 領域に  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$  遷移の変角モードのプログレッションを観測している[1]。本研究ではこの一連のバンドの中で比較的強度が大きいバンドについて、高分解能 LIF スペクトルを観測し、分子定数を決定することで  $\tilde{B}$  状態での分子の幾何構造に関して詳細な情報を得ることを目指した。

【実験】本実験では超音速ジェットとパルス放電を組み合わせた手法によりラジカルを生成した。サンプルガスとしてヘキサメチルジシラザン (C<sub>6</sub>H<sub>19</sub>NSi<sub>2</sub>) を Ar で 0.3% に希釈したガスを使用した。励起スペクトルの測定には YAG レーザー励起の色素レーザーによる LIF 法を用いた。

得られた高分解能 LIF 励起スペクトルの回転構造は複雑で combination difference 法のみによる回転線の帰属は困難であった。そこで回転線の帰属を容易にするため、LIF スペクトルと併せて蛍光ディップ (FD) スペクトルも観測した (図 2)。FD 分光法は二重共鳴法であるため 2 台のレーザーを必要とする。まず、一方のレーザーの波長を回転構造が既知である  $\tilde{D}$  状態の特定の回転準位に共鳴させた状態で固定し、その準位からの蛍光をモニターしておく。この状態でもう一方のレーザーを  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$  遷移の遷移周波数の周りで波長掃引すると、始状態を共有する遷移が起きたときにモニターしている蛍光の強度が減少する。この手法によるスペクトルの観測では、観測された遷移の始状態の回転準位が特定されているため帰属が容易になる。

【結果と考察】図 3 に本実験で得られた LIF スペクトル、FD スペクトル、および帰属の結果を示した。FD スペクトルに関しては一部を抜粋して載せている。FD スペクトルから得られる情報

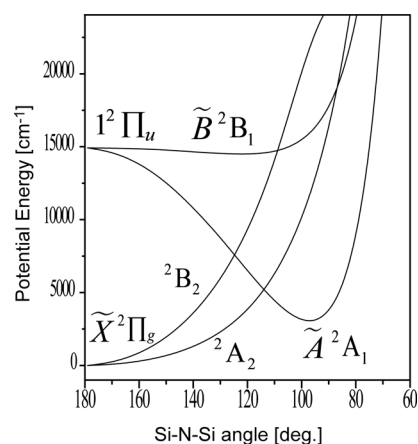


図 1 Bending Potential

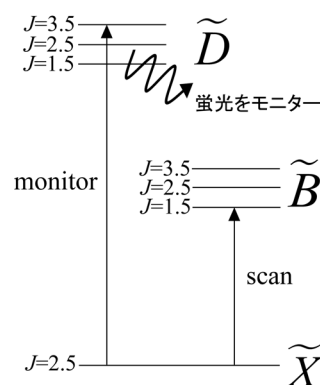


図 2 FD 分光法

に基づき、始状態である  $\tilde{X}$  状態に対して combination difference 法を利用して回転線の帰属を行った結果、このバンドでは少なくとも2つのシリーズの遷移が観測されていることが明らかになった。このラジカルの電子状態は2重項であることから、この2つのシリーズはそれぞれスピン分裂によって生じた回転準位に遷移しているものであると考えた。そこで、帰属の結果をもとに上準位では分子は折れ曲がった構造をしていると仮定し、bent ( $K_a = 1$ )-linear 型の遷移として最小自乗解析を行なった。決定された分子定数を表1に示す。また、この分子定数を使った回転構造のシミュレーションも行なった(図3)。このとき回転温度は6Kと仮定した。最小自乗の誤差( $\sigma_{\text{fit}}$ )はスペクトルの線幅(FWHM)がおおよそ  $0.018\text{cm}^{-1}$ であることを考えると少し大きな値ではあるが、いくつかの回転準位が摂動によりエネルギーシフトを起こしていると仮定すると説明がつく。このバンドには今回帰属したもの以外にも複数の回転線が存在しており、さらにFDスペクトルではLIFスペクトルで観測できないような弱い遷移が観測された。このような実験事実からこれらの回転準位が何らかの摂動を受けていることは間違いないと言える。

今回行なった解析から  $(B_v + C_v)/2$  は  $0.1398\text{cm}^{-1}$  と決定された。この値と  $\tilde{B}^2B_1$  状態における Si-N の結合距離( $1.67\text{\AA}$ )から分子の結合角は約  $120^\circ$  であると見積もられ、励起状態で分子は曲がっていることが示唆された。 $(B_v - C_v)/2$  の値は負の値になっているが、回転定数の定義からすると負の値をとることはできない。 $\tilde{B}^2B_1$  状態についてスピン統計を考慮すると回転量子数  $K_c$  が奇数の回転準位は許されないが、上準位に対して  $K_c$  が奇数の準位を考えて最小自乗を行なうと  $(B_v - C_v)/2$  が正の値となりつじつまが合う。もし、上準位が  $\tilde{B}^2B_1$  ではなく  $\tilde{A}^2A_1$  であると仮定すると、 $K_c$  が奇数の回転準位のみが許されるようになるため、今回観測した遷移が  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  遷移であると考えれば矛盾が無くなる。過去の実験事実から今回観測しているバンドは  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$  遷移であると帰属していたのだが、この点に関しては更なる考察の余地がある。

表1 決定された分子定数 ( $\text{cm}^{-1}$ )

Constants	$K_c$ : even ( $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$ )
$T_v$	13489.0050(50)
$A_v$	2.050(fixed)
$(B_v + C_v)/2$	0.13982(29)
$(B_v - C_v)/2$	-0.00102(31)*
$D_{LJ}$	$2.45(21) \times 10^{-5}$
$(\epsilon_{bb} + \epsilon_{cc})/2$	0.2070(78)
$\sigma_{\text{fit}} = 0.01122$	

\*  $K_c$  : odd のときは正になる

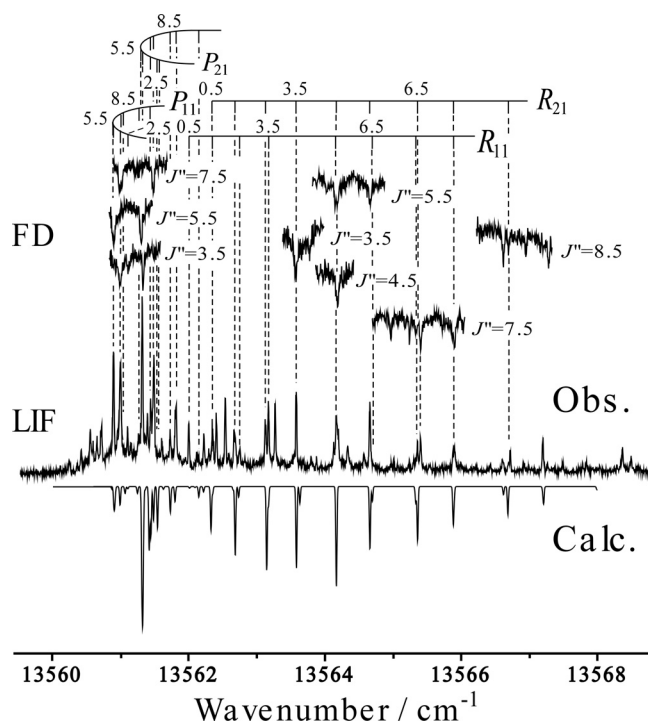


図3 高分解能 LIF スペクトルと FD スペクトル