

2A05

理論計算による SiCN(\tilde{X} , \tilde{A})電子状態と $\tilde{A}-\tilde{X}$ 遷移スペクトル

(新潟大理*, 上智大理工**) ○徳江郁雄*, 南部伸孝**

【序】多くの金属シアン化合物と同様に、シアン化ケイ素 (SiCN/SiNC) は電波天文学により検出・同定され[1]、その後多くの実験的・理論的研究が行われている。しかし、振動状態の理論計算については調和振動数に限られていた。そこで、本研究では、励起状態を含めた大域的なポテンシャルエネルギー曲面(PES)と遷移モーメント曲面(TMS)を決定し、多数の振動状態を帰属して、理論的な吸収および蛍光スペクトルを得て励起状態の蛍光寿命を求めるとともに、蛍光に伴う基底状態における異性化反応の可能性について検討した。

【計算手法】ポテンシャルエネルギーと遷移モーメントの計算は、Molpro2006.2 プログラムを用い、基底関数 aug-cc-pVTZ、 C_s 対称性のもとで、MRCI 法により A' 3 個と A'' 3 個を含めて行った。異性化反応を扱うのに適した Jacobi 座標 (R, r, θ)、(r は CN 距離、 R は Si と CN の重心(g)との距離、 θ は \angle Si-g-C) を用い、2240 点の配置で計算を行った。得られた計算値を内挿して、 $\tilde{X}^2\Pi(A', A'')$ と $2^2A''$ 状態の PES と、それらの状態間の TMS を得た。次に、これらの PES 上で、全角運動量 $J = 0, 1$ について振動波動関数を数値的に解いて、それぞれ 360 個のエネルギーを決定し帰属した。さらに、これらの振動波動関数と遷移モーメントから SiCN($2^2A''-\tilde{X}^2\Pi$) 遷移の遷移確率を求めて、 $2^2A''$ 状態の蛍光寿命を得た。一方、 $2^2A''$ 状態の振動波動関数と遷移モーメントから初期波束を作り、時間発展した波束との自己相関関数のフーリエ変換から蛍光スペクトルを得るとともに、波束の解析を行って、SiNC への異性化過程を調べた。

【結果と考察】図 1 に、 $r = 118$ pm に固定した $1^2A'$, $1^2A''$, $2^2A''$ 状態の 2 次元 PES を示す。 $1^2A'$ と $1^2A''$ は Renner-Teller 対であり、直線構造付近では $1^2A''$ が下側であるが、 $\theta = 75^\circ$, 122° で交差する。 $1^2A''$ は $r = 121$ pm、 $R = 192$ pm、 $\theta = 90^\circ$ に異性化の遷移状態 (TST1, 1.05 eV) があるのに対し、 $1^2A'$ は $r = 120$ pm、 $R = 213$ pm、 $\theta = 65^\circ$ に異性化の主遷移状態 (TST2, 0.93 eV) があり、他に小さな遷移状態 (TST3, 0.59 eV) が $\theta = 120^\circ$ にある。ここでは TST2 と TST3 の間の安定構造を T 字型と呼ぶ。このため SiNC($1^2A'$) の高い振動状態 (≥ 3900 cm^{-1}) では T 字型と結合した大振幅振動 (LAM) が現れる。一方、 $2^2A''$ の最安定構造は $\theta = 120^\circ$ に現

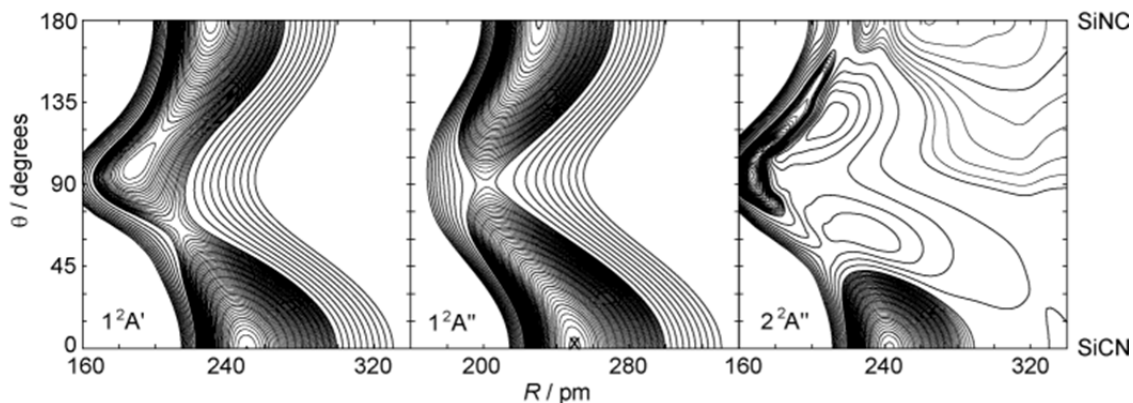


図 1: $1^2A'$, $1^2A''$, $2^2A''$ 状態の 2 次元 PES; 細い線は 0.02 eV、太い線は 0.10 eV 間隔

われ、直線 SiNC には明確な振動準位が存在しない。このため、直線 SiNC 側の遷移は弱いことが (Franck-Condon 因子の計算から) 解ったので、以後は直線 SiCN の遷移に話を限る。

図2に SiCN($2^2A''-1^2A'$, $1^2A''$)の遷移確率の計算から合成した理論スペクトルと福島ら [2]の測定した LIF スペクトルを比較して示す。なお、比較のため LIF を高振動数側に 195 cm^{-1} シフトした。なお、遷移確率から得られたスペクトル (図2) と初期波束の時間発展から得られたケイ光スペクトルはよく一致している。

次に、遷移確率の総和から得られた SiCN($2^2A''$)状態の低い振動準位 ($J=0$) のケイ光寿命を図3に示す。(1,0,0)だけがズレているが、他は振動エネルギー

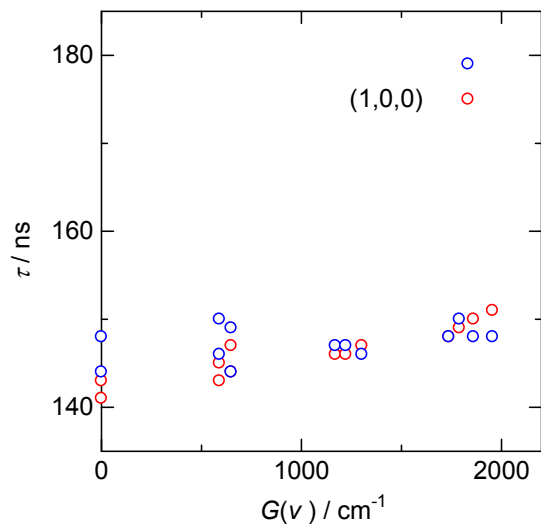


図3:ケイ光寿命の振動準位変化

と直線関係にある。

ケイ光過程に伴う異性化反応 $\text{SiCN} \rightarrow \text{SiNC}$ の可能性については、バリエーが約 1 eV と大きいので、 $2^2A''$ の低振動準位からのケイ光による異性化は殆ど起こらない。図4に第 134 準位(0,6,2)を初期波束とし、 $1^2A'$ 上で時間発展した 0.48 ps 後の2次元波束を示した。波束の先端は 0.1 ps で TST2 を超えて、 0.3 ps には直線 SiNC に到達するが割合は小さい。

【結論】 実測された LIF との比較から今回得られた PES と振動波動関数は十分な精度があると判断される。 $1^2A'$ の直線 SiNC では LAM が比較的低い準位で現れる特長がある。 $2^2A''$ の異性化は起こり難い。

公表前に LIF スペクトルデータを提供して頂いた福島博士(広島市大)に感謝する。

参考文献 : [1] A. J. Apponi *et al.* *Astrophys. J.* **536**, L55 (2000). [2] 福島、私信。

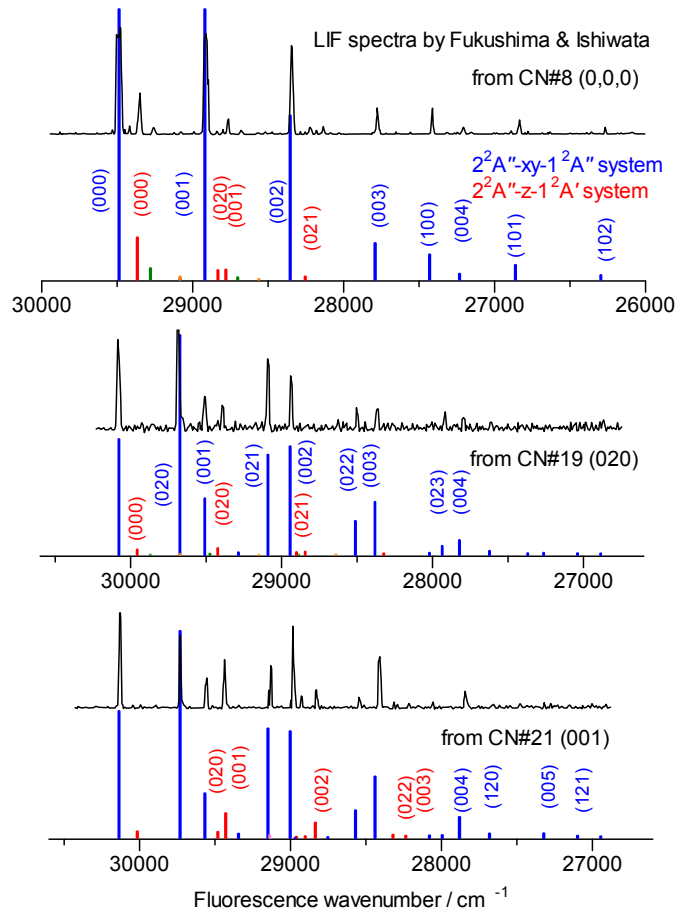


図2:合成スペクトルと LIF スペクトルの比較

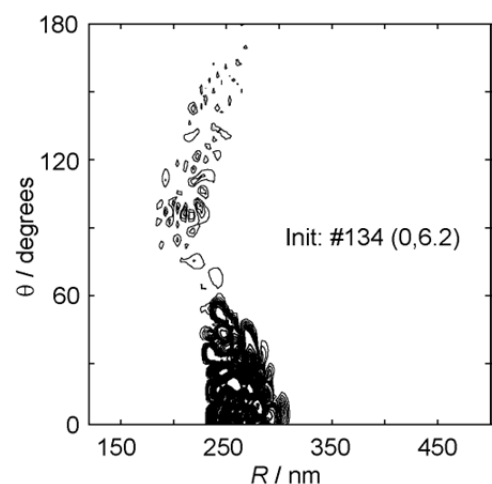


図4:波束の 2D マップ