

SiC₂N および SiC₃N のフーリエ変換マイクロ波分光

(東大院総合) ○梅木博也、中島正和、遠藤泰樹

Fourier-transform microwave spectroscopy of SiC₂N and SiC₃N.

(The University of Tokyo) ○Hiroya Umeki, Masakazu Nakajima, Yasuki Endo

【序】Si 原子の宇宙存在比は全元素中 8 番目と比較的高く、これまでに多くの含 Si 分子が星間空間で発見されている。特に、晩期型星の一つである IRC+10216 では、SiO、SiS、SiC_n ($n = 1-4$)、SiCN、SiNC など様々な含 Si 分子が見つかった。更に、C_nN ($n = 1,3,5$) や HC_nN ($n \leq 11$) など末端に N 原子を持つ炭素鎖分子も IRC+10216 をはじめ多くの天体で観測されていることから、SiC₂N や SiC₃N の検出の可能性は十分に考えられる。また、SiC_nN は、基本的でかつ星間化学的な重要性を持つ C_{n+1}N と等電子価であり、更に、既に報告のある SiC_{n+1}H ($n \leq 5$) [1,2] と等電子数の関係にあることから、電子構造にも興味を持たれる。これまでの研究から、CCN、C₄N、C₆N およびそれらと等電子価の関係にある SiC₂H、SiC₄H、SiC₆H はいずれも基底状態が $^2\Pi_r$ と共通しているが、C₃N、C₅N および SiC₃H、SiC₅H はそれぞれ $^2\Sigma^+$ 、 $^2\Pi_i$ と互いに異なる基底状態を持つことが知られている。SiC_nN のシリーズについては、SiCN [1,2] が $^2\Pi_r$ の基底状態を持つことが既に報告されている。SiC₂N や SiC₃N に関しても、SiC_{n+1}H シリーズからの類推により、 $n = \text{even}$ の SiC₂N は $^2\Pi_i$ 、 $n = \text{odd}$ の SiC₃N は $^2\Pi_r$ の基底状態を持つと推測できる。しかし、これらの分子については分子構造に関する理論計算[3,4]は行われているものの実験的な観測例はない。そこで本研究では、フーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光法により SiC₂N および SiC₃N を観測し、そのスペクトルの解析から分子定数を精密に決定することで電子構造に関する知見を得ることを目的とした。

【*ab initio* 計算および実験】実験に先駆け、*ab initio* 計算により分子構造、分子定数、双極子モーメント (μ) を予測した。構造最適化および双極子モーメントの計算には RCCSD(T)法を採用し、基底関数は cc-pVQZ を使用した。また、スピン-軌道相互作用定数 (A_{so}) と超微細相互作用定数の計算にはそれぞれ MRCI 法、QCISD 法を採用し、基底関数はいずれも cc-pVTZ を使用した。回転定数をより正確に見積もるために、RCCSD(T)/cc-pVQZ レベルの計算で得られた回転定数に、等電子数の SiC_{n+1}H の回転定数の実験値と計算値の比 ($B^{\text{Expt}}/B^{\text{Calc}}$) を補正因子として乗じた。予測された分子構造および分子定数を図 1、表 1 に示す。図 1 に示すように、両分子ともに基底状態で直線構造をとると予測された。また、 A_{so} の正負から、SiC₂N と SiC₃N は SiC₃H および SiC₄H と同様、それぞれ $^2\Pi_i$ と $^2\Pi_r$ の電子基底状態を持つと考えられる。

次に実験手法について説明する。本実験ではパルス放電法により超音速ジェット中に目的の分子を生成した。SiC₂N の生成には SiCl₄ と CH₃CN をそれぞれ 0.2% ずつ Ar に希釈した混合気体を試料とした。一方、SiC₃N の生成には SiCl₄ と HC₃N をそれぞれ 0.2% ずつ Ar に希釈した混合気体を使用した。放電電圧や背圧の最適条件はどちらの系も同じで、それぞれ 1.5 kV、3 atm に設定した。純回転遷移の観測には FTMW 分光法を使った。

【結果】(i) SiC₂N 13–29 GHz の範囲に $J = 2.5-1.5$ 、 $3.5-2.5$ 、 $4.5-3.5$ 、 $5.5-4.5$ の遷移に対応する常磁性のラインを観測した。N 原子に由来する超微細分裂を含め計 12 本のラインを確認した。観

測されたスペクトルを図 2 に示す。図に示すように観測されたラインは、残留磁場により線幅が太くなっていることが分かる。この振る舞いは $\Omega = 3/2$ の状態のスペクトルに特徴的である。今回の線幅では Λ -型二重項分裂を分離することができなかった。

(ii) **SiC₃N** 7–27 GHz の範囲に $J = 2.5$ – 1.5 、 3.5 – 2.5 、 $\dots$ 、 9.5 – 8.5 の純回転遷移を観測した。超微細分裂を含め計 50 本のラインを観測した。観測されたスペクトルを図 2 に示す。この図から SiC₃N は SiC₂N に比べ線幅が狭く、磁場の影響を殆ど受けないことが分かるが、これは $\Omega = 1/2$ の状態のスペクトルに特徴的な振る舞いである。スペクトル強度は SiC₂N のものとほぼ同じであった。

【考察】 $^2\Pi$ 状態に対する実効ハミルトニアンを使った最小 2 乗解析から SiC₂N および SiC₃N の分子定数を決定した (表 1)。2 分子ともに得られた回転定数は予測値と非常に良い一致を示し、予測通り基底状態で分子は直線構造を取ると考えられる。超微細相互作用定数については、SiC₂N に対しては $^2\Pi_{3/2}$ 状態における相互作用を表す $a + (b + c)/2$ が、一方、SiC₃N に対しては $^2\Pi_{1/2}$ 状態での相互作用を記述する $a - (b + c)/2$ および b が決定された。遠心力歪み定数および Λ -型二重項定数は、等電子数の関係にある SiC₃H および SiC₄H と非常に近い値が得られた。これは SiC_{*n*}N と SiC_{*n*+1}H の間の分子構造や電子状態に関する類似性を示唆している。また、決定された超微細相互作用定数から SiC₂N と SiC₃N の N 原子上における不対電子密度をそれぞれ 13%、10%と見積もることができた。以上、本研究の結果と SiCN に関する先行研究[1,2]の結果を併せると、SiC_{*n*}N シリーズのうち SiCN と SiC₃N は基底状態が $^2\Pi_r$ であり、他方、SiC₂N は $^2\Pi_i$ であることが確認された。また、今回得られたデータに基づいて、今後、星間空間で分子探索が行われることが期待される。

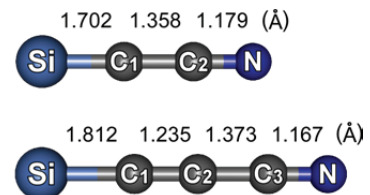


図 1 予測された分子構造

[1] M. C. McCarthy *et al.*, J. Chem. Phys. **115**, 870 (2001).

[2] D. L. Kokkin *et al.*, J. Chem. Phys. **141**, 044310 (2014).

[3] Y. H. Ding *et al.*, J. Phys. Chem. A **105**, 5896 (2001).

[4] H. L. Liu *et al.*, J. Phys. Chem. A **108**, 6919 (2004).

表 1 分子定数 (MHz)

	SiC ₂ N ($\tilde{X}^2\Pi_i$)		SiC ₃ N ($\tilde{X}^2\Pi_r$)	
	Expt.	Theory	Expt.	Theory
A_{so} (cm ⁻¹)	−64.1(fixed)	−64.1 ^a	118.3(fixed)	118.3 ^a
B	2639.8742(5)	2637.7 ^c	1414.74012(7)	1415.0 ^c
$D \times 10^6$	234(9)	...	58.3(5)	...
$p + 2q$	...	...	8.465(1)	...
$(p + 2q)_D \times 10^6$	...	...	−82(8)	...
$a + (b + c)/2$	18.98(1)	13.51 ^d		
$a - (b + c)/2$			8.226(6)	11.34 ^d
b	13(2)	7.74 ^d	4.0(8)	0.31 ^d
d			11.296(2)	10.09 ^d
eQq_0	−4.136(9)	−4.25 ^d	−4.253(3)	−4.46 ^d
μ (D)		3.8 ^b		3.5 ^b
σ_{fit} (kHz)	3.8		2.2	

^aMRCI/cc-pVTZ. ^bRCCSD(T)/cc-pVQZ. ^cScaled value. ^dQCISD/cc-pVTZ.

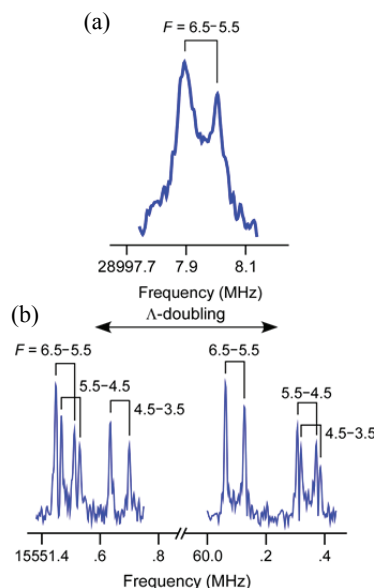


図 2 観測されたスペクトル。

(a) SiC₂N ($J = 5.5$ – 4.5),

(b) SiC₃N ($J = 5.5$ – 4.5)