## 1Cp01

近赤外ダイオードレーザー分光法によるHCSiラジカルの分子構造の研究

(金大理)〇藤竹正晴・越前屋里奈・栗田聡・岡本直己・大橋信喜美

【序】シリコンメチリジン(HCSi)ラジカルは、有機ケイ素化学や天文化学の分野で注目され る分子の一つであるが、炭素ーケイ素多重結合の問題や電子基底状態におけるレナー・テ ーラー効果の存在など、分子科学の基礎研究の立場からも興味深い分子である。この分子 の気相での分光研究は、1998年の $\tilde{A}^2 \Sigma^+ - \tilde{X}^2 \Pi_i$ 近赤外発光スペクトルの観測[1]が最初で あり、その後、この遷移に関係する幾つかの分光研究や理論研究が次々と報告された。特 に Smithら [2]は、LIFスペクトルとDFスペクトルの測定により、HCSiとDCSi同位体種の 両方に対して、低分解能分光データながらも、 $\tilde{X}^2 \Pi_i$ (0v2v3)状態の振電構造を4000cm<sup>-1</sup>領 域まで決定し、レナー・テラー効果、スピン・軌道相互作用、振動非調和性およびフェルミ共 鳴を含めた解析結果を発表している。しかしながら、 $\tilde{X}^2 \Pi_i$ 電子基底状態の回転構造に関し ては、(000)状態以外の研究はなされておらず、また(000)状態に関しても、遠心力歪定数 や $\Lambda$ +型二重項定数の値には問題があった。そこで我々は、各振電状態の回転構造の精密 な解析から分子構造を詳細に研究することを目指し、近赤外ダイオードレーザー分光法に よる $\tilde{A}^2 \Sigma^+ - \tilde{X}^2 \Pi_i$ 遷移の高分解能スペクトルの研究を行った。



をHeと少量のH2の混合ガス中で放電分解して生成した。スペクトル信号の検出には、放電をON/OFF させてラジカル濃度を変調する放電変調法を用いた。変調周波数は8kHz、放電電流は最大1Aであった。CH3SiCl3の分解生成物が電極へ付着すると放電が著しく不安定になるので、ホロー・カソードをセルの側管内に取り付けることにより、放電分解領域から隔離した。これによりS/Nの大幅な改善と、長時間の測定が可能となった。

【スペクトルの帰属と解析】  $\tilde{A}^2 \Sigma^+ - \tilde{X}^2 \Pi_i$  遷移における(010) – (000),(010) – (010), (020) – (010) バンドスペクトルの回転線の帰属を行った。 $\tilde{A}$ 電子励起状態では回転摂動が 幾つも検出されたので、帰属はコンビネーション・ディファレンスの助けを借りて注意深く行



わなければならなかった。最終的に、合計で 850 あまりの遷移を帰属できた。図2には、帰 属した各バンドに関連するエネルギー準位 図と測定領域が示してある。 $\tilde{A}^2 \Sigma^+$ 状態にお ける回転摂動の直接解析を避けるとともに、 レナー・テラー効果の存在により慎重な扱い が必要になると思われる $\tilde{X}^2\Pi_i(010)$ 状態の 解析を容易にするために、最小自乗フィット には、 $\tilde{X}^2\Pi_i(010) \geq \tilde{X}^2\Pi_i(000)$ 状態に関す るコンビネーション・ディファレンスを用いた。 その後、遷移波数の実測値を用いて、  $\tilde{A}^2\Sigma^+(010) \geq \tilde{A}^2\Sigma^+(020)$ 状態の解析を行っ た。その際、摂動が存在する準位を含む遷 移に関しては、データの重みを適切にコント

ロールしてフィットを行った。決定した各状態の分子定数の一部を表1にまとめてある。

【分子内力場と考察】今回決定した、遠心力歪定数 D および l-型2重項定数  $q_v$ と、既に報告されている HCSi/DCSi 種の基準振動数を用いて、 $\tilde{X}^2\Pi_i \geq \tilde{A}^2\Sigma^+$ 状態の調和力場を求めた。図 3 のグラフは、HCSi と類似分子における C-Si 伸縮の力の定数を、結合距離に対し

てプロットしたものである。力の定数の増加と 結合距離の減少に関する経験的な関係が保 たれており、HCSi の C-Si 結合が $\tilde{X}^2\Pi_i$ 状態 では二重結合的であり $\tilde{A}^2\Sigma^+$ 状態では3 重結 合的であるというこれまでの報告を支援してい る。



Table 1. Molecular Constants <sup>a, b</sup> (in cm <sup>-1</sup> ) of HCSi Radical			
X(000)		X(010)	
А	-69.81704(28)	Α	-68.96622(33)
$A_D / 10^{-6}$	9.4(11)	$A_D(^2\Delta)/10^{-5}$	8.99(13)
В	0.580500 4(56)	$A_D(2\Sigma)/10^{-5}$	314.7(41)
$D/10^{-7}$	7.207(81)	$B(^{2}\Delta)$	0.5815091(59)
<i>p</i> /10 <sup>-3</sup>	2.276(32)	$B(^{2}\Sigma)$	0.5814181(60)
q /10 <sup>-4</sup>	-1.196(27)	$D(^{2}\Delta)/10^{-7}$	7.292(86)
		$D(^{2}\Sigma)/10^{-7}$	7.278(88)
		ε	-0.15126663(53) <sup>b</sup>
		$\varepsilon_D/10^{-6}$	$2.069(18)^{b}$
		$\omega_2$	495.00698(30)
		$g_K$	10.31154(16)
	A(010)	A(020) <sup>0</sup>	A(020) <sup>2</sup>
В	0.6342886(37)	0.633370(11)	0.633818(55)
D /10 <sup>-7</sup>	7.209(39)	8.20(16)	23.2(12)
$\gamma / 10^{-3}$	9.055(36)	8.325(99)	11.21(12)
$q_{\rm v}/10^{-3}$	-1.468 1(14)		
$T_{\rm ev}$	12482.16731(70)	13169.003(14)	13195.865 7(56)

<sup>a</sup>Numbers in parentheses denote one standard deviation  $(1\sigma)$  and they apply to the last digits of the constants. <sup>b</sup>Dimensionless constants.

R. Cireasa, D. Cossart, and M. Vervloet, *Eur. Phys. J.* D 2, 199-201 (1998)
T. C. Smith, H. Li, D. A. Hostutler, D. J. Clouthier, and A. J. Merer, *J. Chem. Phys.* 114, 725-734 (2001)