

【序】これまで SiH₂ 及び SiD₂ ラジカルについての分光学的研究は電子基底状態 \tilde{X} ($1A_1$) 及び一重項最低電子励起状態 \tilde{A} ($1B_1$) に限られており、三重項状態 \tilde{a} ($3B_1$) や高い電子励起状態についての観測は行われていなかった。理論計算[1]では \tilde{A} 状態のすぐ上に \tilde{B} ($1A_1$) 状態が存在すると報告されているが、これまでに \tilde{B} 状態の観測例はなかった。これは \tilde{B} 状態の電子配置が \tilde{X} 状態からの二電子励起型に対応するので、 $\tilde{B}-\tilde{X}$ 遷移が一光子禁制となるためと考えられる。従って、 \tilde{B} 状態を観測するためには二重共鳴の実験が必要となる。我々は SEP 分光法を用いて SiH₂ ラジカルの高振動励起状態の観測を行い、そこに現れたスピン-起動相互作用の解析を行ってきた[2]。その過程において \tilde{B} 状態への遷移と帰属されるバンドを観測した。解析の結果、 \tilde{B} 状態では分子は直線的な振舞いをする事が示唆された[3]。これを確かめるためには異なる回転準位を中間状態に用いて観測する必要がある。ところが、SiH₂ では \tilde{A} 状態における速い前期解離のため観測は困難である。そこで本研究では SiD₂ を対象として同様の観測を行い、 \tilde{B} 状態における擬直線性及び変角ポテンシャルの解析を行ったのでそれを報告する。

【実験】本研究では SiH₂ および SiD₂ ラジカルをそれぞれフェニルシランおよびその重置換体を 193nm 光解離によって生成し、蛍光減衰型の二重共鳴法により \tilde{B} 状態への遷移を観測した。まず第一のレーザー光により、分子を \tilde{A} 状態の単一の振動回転準位に励起し、そこから蛍光を観測する。そこへ第二のレーザー光を入射し、 \tilde{B} 状態へ励起する。 \tilde{B} 状態における前期解離のため、蛍光量の減少として OODR 信号を観測することができる。中間状態 \tilde{A} から \tilde{B} 状態への遷移を観測するためには近赤外領域の光(9500~12000cm⁻¹)が必要となるが、それには水素ラマンシフターによる波長変換を用いた[4]。

【結果と考察】図 1 に \tilde{A} (010) 準位を中間状態に用いて観測した SiD₂ の OODR スペクトルを示す。図 1(a) は中間状態として 1_{01} 回転準位を用いて観測したものであり、(b) は 1_{10} 回転準位を用いたものである。SEP 信号については両方のスペクトルの同じエネルギー領域に現

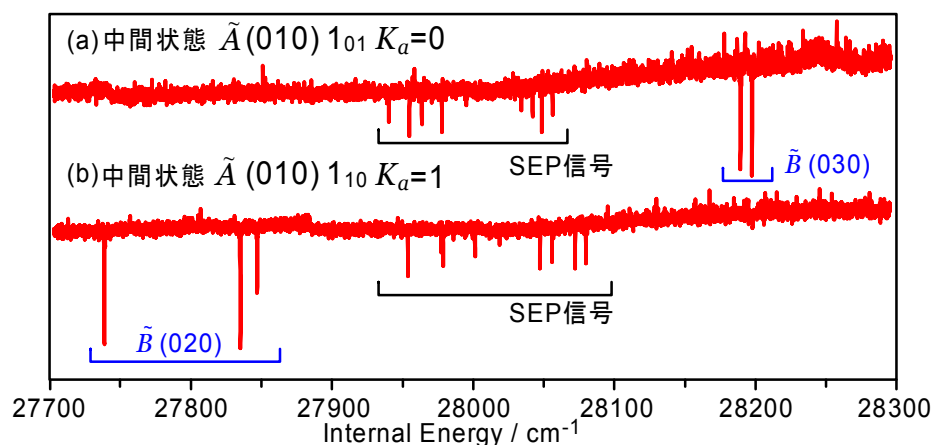


図1. SiD₂ラジカルのOODRスペクトル

れている。しかしながら、 \tilde{B} 状態への遷移は(a)には $\tilde{B}(030)$ への遷移が現れているが、 $\tilde{B}(020)$ への遷移は現れていない。一方、(b)では逆に $\tilde{B}(030)$ は現れず、 $\tilde{B}(020)$ が現れている。これは \tilde{B} 状態が直線構造を持っており、 $\tilde{B}-\tilde{A}$ 遷移が linear-bent 遷移の選択則が適用されるためと解釈できる。選択則は $\Delta(K_a - l) = \pm 1, \pm 3, \dots$ で、中間状態として 1_{01} 回転準位を用いた時には $l = 1, 3, \dots$ が許容で、 v_2 が奇数のものだけ観測される。一方、中間状態として 1_{10} 回転準位を用いた時には $l = 0, 2, \dots$ が許容で、 v_2 が偶数のものだけ観測される。今回得られたスペクトルから \tilde{B} 状態での直線分子的振舞いを確認することができた。本研究では \tilde{B} 状態の $v_2 \leq 5$ の振動準位を観測することができ、それらを表1に示した。

表 1. SiD_2 の \tilde{B} 状態の振動準位

	J	l	term value / cm^{-1}
(000)	0	0	27214.11
(010)	1e	1	27453.66
(020)	0	0	27863.98
(030)	1e	1	28217.77
(040)	0	0	28631.23
(050)	1e	1	29032.84

次に、個々の振動準位について異なる回転準位を中間状態として測定を行った。例として図2に $v_2=2$ の準位を示す。図2から明らかのように SiD_2 の \tilde{B} 状態では $l=0$ の方がエネルギーが高くなっている。これは SiD_2 の \tilde{B} 状態は完全な直線分子ではなく直線構造に障壁を持つ擬直線構造であることを示している。詳細は講演で述べるが、解析の結果、 SiD_2 の変角ポテンシャルにおける直線構造での障壁の高さは約 125 cm^{-1} であることがわかった。

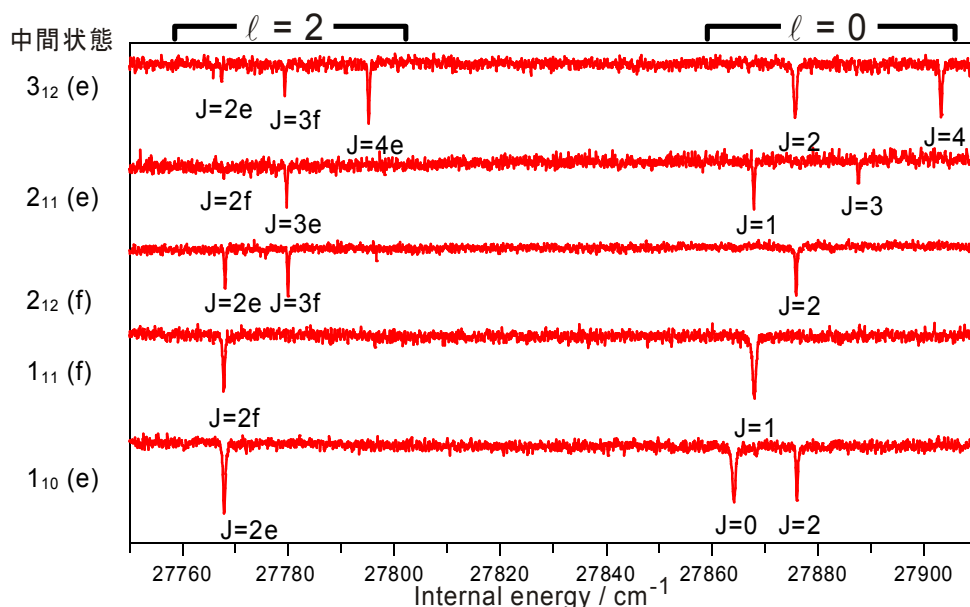


図2. SiD_2 の $\tilde{B}(020)$ 準位のOODRスペクトル

- [1]Y. Yamaguchi, T. J. Huis, C. D. Sherrill and H. F. Schefer III, Theor. Chem. Acc. **97**, 341 (1997).
- [2]H. Ishikawa, Y. Muramoto and N. Mikami, J. Mol. Spectrosc. **216**, 90 (2002).
- [3]分子構造総合討論会 2003 講演番号 1Pa070
- [4]石川春樹、江幡孝之 分光研究 第52巻 166 ページ 2003年