

## 4P100 3次元ポテンシャルに基づくSiH<sub>2</sub>( $\tilde{A}$ , $\tilde{B}$ )状態の解離過程

(新潟大理<sup>1</sup>・分子研<sup>2</sup>) 徳江郁雄<sup>1</sup>, 山崎勝義<sup>1</sup>, 南部伸孝<sup>2</sup>

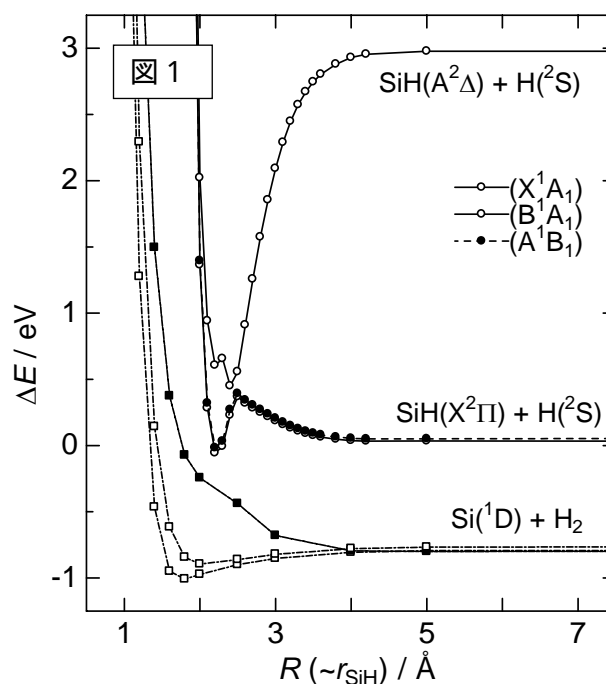
【序】二重共鳴分光法によるSiH<sub>2</sub>( $\tilde{A}^1B_1 \rightarrow \tilde{B}^1A_1$ )状態への励起スペクトルがブロードなことから、前期解離による解離過程があることが村本ら[1]により示唆された。本研究では、 $\tilde{A}$ 状態から $\tilde{B}$ 状態への振動遷移の遷移確率の計算結果[2]に基づき、SiH<sub>2</sub>/SiD<sub>2</sub>( $\tilde{B}$ )からのS(<sup>1</sup>D) + H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>( $\nu$ ,  $J$ )への解離速度および生成したH<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>の振動回転状態の励起エネルギー依存性を理論計算により求めた。

【計算方法】振動エネルギーの計算は既に報告[2]しているので簡単に述べる。まずSiH<sub>2</sub>( $\tilde{X}^1A_1$ ,  $\tilde{A}^1B_1$ ,  $\tilde{B}^1A_1$ )状態のポテンシャルエネルギーの計算にはmolproプログラムを用い、avqz基底関数によりCASSCF/MRCIのエネルギーを求めDavidsonの補正を加えた。約6500点の配置について求めたエネルギーをIMLS/Shepard法により内挿して、3次元ポテンシャル曲面(3DPES)を得た。量子振動状態の計算はDVR法により、それぞれ約200個の固有値を求め、初めの80個を帰属した。 $\tilde{B}$ 状態の各振動準位( $\nu'$ )の発光寿命は、 $\tilde{B} \rightarrow \tilde{A}$ 、 $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ 遷移の振動バンド( $\nu' \rightarrow \nu''$ )のEinstein's A係数を $\nu''$ について和を取って求めた。解離過程については、 $\tilde{A}$ 状態の各振動状態を初期波束として、 $\tilde{B}$ 状態の3DPESにおける時間発展から得たスペクトルを解析して、解離確率と生成したH<sub>2</sub>の振動回転分布を得た。

【結果と考察】まずSiH<sub>2</sub>( $\tilde{X}$ ,  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B}$ )状態とSiH + HおよびS + H<sub>2</sub>との相関を図1に示す。縦軸のエネルギー原点には $\tilde{B}$ 状態の平衡構造における極小値をとっている。また、Si + H<sub>2</sub>やSiH + Hとの相関ではH<sub>2</sub>, SHの核間距離として水素分子、SiH(X)の平衡構造をとっている。これから解るように $\tilde{B}$ 状態は、もちろんバリアーはあるが、Si(<sup>1</sup>D) + H<sub>2</sub>へ直接解離できることが解る。一方、SiH(<sup>2</sup> $\Pi$ ) + H(<sup>2</sup>S)へはavoid-crossingしており、非断熱過程で起こる可能性があるが、解離確率は小さいと考えられる。

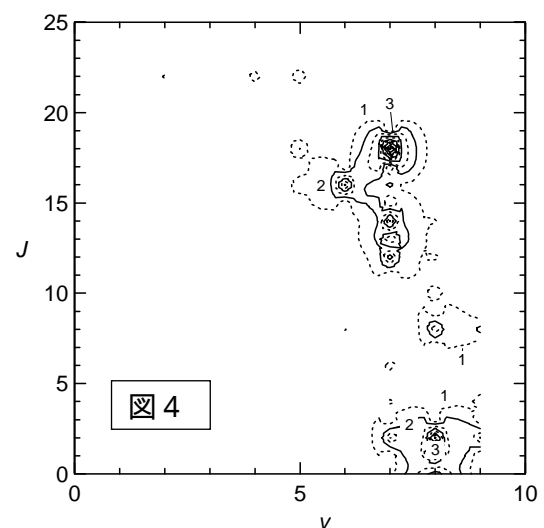
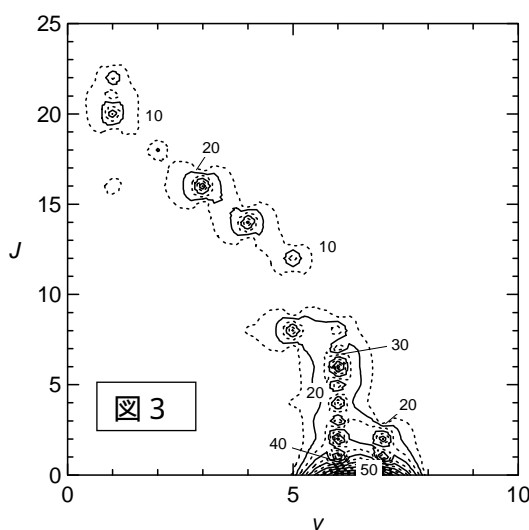
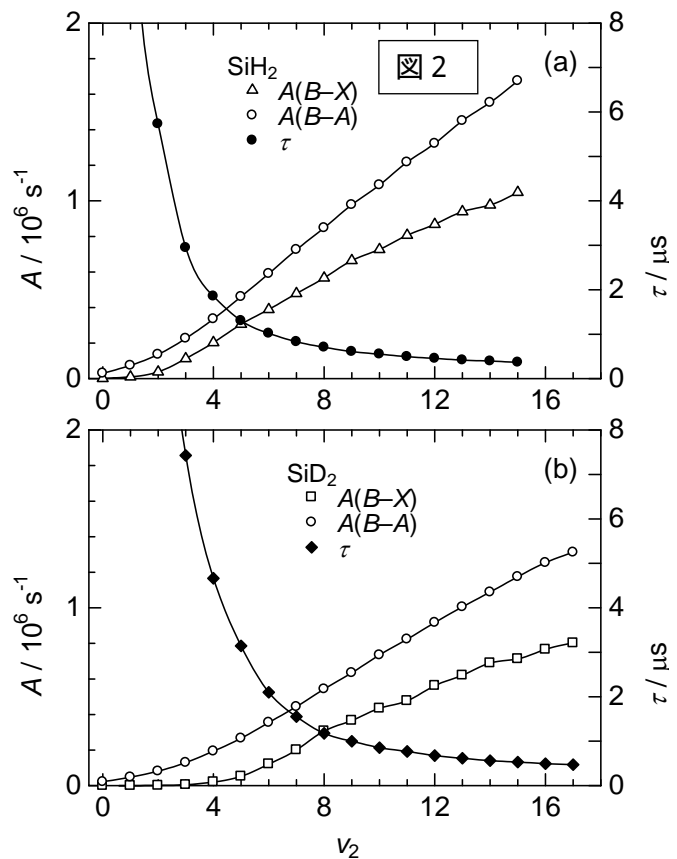
次に、SiH<sub>2</sub>/SiD<sub>2</sub>( $\tilde{B}$ )の純変角振動励起状態(0,  $\nu_2$ , 0)の遷移確率と発光寿命を図2に示す。

これは前期解離過程を取り入れていない純粋の発光寿命を現している。 $\tilde{B} \rightarrow \tilde{A}$ 遷移は遷移モーメントが分子面外にあり、 $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ 遷移では分子面内にある。 $\tilde{B} \rightarrow \tilde{A}$ 遷移の方が、遷移エネルギーの3乗の因子で不利にもかかわらず、 $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ 遷移より遷移確率が約2倍大きい。また、SiH<sub>2</sub>( $\tilde{B}$ )では $\nu_2 \leq 3$ 、SiD<sub>2</sub>( $\tilde{B}$ )では $\nu_2 \leq 5$ の寿命はかなり長くなっていることが解った。ただし、高振動励起状態( $\nu_2 \geq 8$ )での発光寿命は $\tilde{A}$ 状態の計算値と比べて、同程度あるいはより短くなる



ことが解った。以上のことから、 $\text{SiH}_2/\text{SiD}_2(\tilde{B}) \rightarrow \text{Si}(^1\text{D}) + \text{H}_2$  への直接解離過程について、解離確率と、生成した $\text{H}_2$ 分子の振動回転分布( $v, J$ )を解析した。その一例を図3に示す。これは $\text{SiH}_2(\tilde{A})$ の振動基底状態を初期波束にして、これからの遷移確率が最大の $\tilde{B}$ 状態の(0, 8, 0)準位を經由して生成する過程での振動回転分布である。中間状態は $T_0 = 31500 \text{ cm}^{-1}$ にあり、 $\tilde{A}$ の振動基底状態からの励起エネルギーは $16000 \text{ cm}^{-1}$ になる。この図から、回転励起よりもむしろ振動励起が強く起きていることが示唆される。これは $\tilde{B}$ 状態の平衡構造が直線に近く、直線構造へのバリアーが非常に小さいことと矛盾しない。一方、図4は $\text{SiD}_2(\tilde{A})$ の振動基底状態を初期波束にして、遷移確率が最大の $\tilde{B}$ 状態の(0, 10, 0)準位を經由して解離する過程での振動回転分布である。中間状態は $T_0 = 31020 \text{ cm}^{-1}$ にあり、 $\tilde{A}$ の振動基底状態からの励起エネルギーは $15580 \text{ cm}^{-1}$ になる。

図中の等高線を示す数字は分布の相対値を表し、 $\text{SiD}_2$ より $\text{SiH}_2$ の方が一桁以上大きく、解離過程の同位体効果を示す。また、振動回転分布にも $\text{SiH}_2$ と異なり2つのピークがあることが解った。これは $\text{SiD}_2$ の方が解離に時間がかかっているため、 $\tilde{B}$ 状態のポテンシャルの井戸中でエネルギー移動が起こり、 $J = 12-19$ の分布が生じてくるためと考えられる。



【参考文献】 [1] 村本、石川、三上、分子構造討論会、京都 (2003.9) 1Pa070。

[2] 徳江、山崎、南部、第20回化学反応討論会、東京 (2004.6) 2Q13。