

【序】金属シアン化合物は、一般に、そのイソシアン化合物への異性化反応ポテンシャル障壁が比較的低い。そこで、我々は、近年、分子内異性化反応の機構解明を目的とし、金属シアンおよびイソシアン化合物の分光学的研究に取り組み、これまでに、Al や Mg 系に関する研究結果を報告してきた[1,2]。今回は、従来、報告例のなかった SiCN/SiNC の電子スペクトルを報告する。SiCN/SiNC は、我々がこれまでに取り扱った AlNC/AlCN や MgNC/MgCN システムとは異なり、イソシアン化合物 SiCN が、最安定化合物であることが *ab initio* 計算により予測されている[3]。また、SiCN と SiNC の両化合物とも、回転スペクトルが既に観測されており、さらに、そのデータを用い、星間空間において SiCN の存在が確認されている[4]。

【実験】SiCN/SiNC は、レーザー蒸発法により生じる Ar プラズマ中で生成させた。Si はレーザー蒸発に用いたターゲットから、また、有機フラグメントはプラズマ中での CH₃CN の分解により供給した。レーザー誘起ケイ光 (Laser Induced Fluorescence; LIF) は、ノズルオリフィスの下流、約 40 mm で観測し、LIF 分散ケイ光スペクトルは $f = 500$ mm の分光器を用いて測定した。振電バンドの回転構造の観測のため、高分解能 LIF 励起スペクトルを測定する際には、色素レーザーキャビティにエタロンを挿入し、エネルギー幅の狭帯域化を図った。

【結果】実験に先立ち *ab initio* 分子軌道法を活用して、SiCN と SiNC の電子遷移に関する予測を試みた。Richardson らの報告[3]と同様に、本研究でも、基底状態に関しては、(1) Al や Mg 系とは異なり、SiCN が最安定であり、SiNC は、その約 540 cm⁻¹ 高エネルギーであることが確認され、さらに、励起状態に関して、(2) 基底状態と同様に、計算した全ての電子励起状態に関して SiCN の方が安定であること、および、これらの励起状態への電子遷移エネルギーは、いずれも、紫外領域にあること、などが予測され、加えて、(3) 基底・励起状態の分子構造と調和振動数に関する情報も得られた。

この予測に基づき、電子遷移をサーチしたところ、約 30,000 cm⁻¹ の紫外領域に、約 650 cm⁻¹ の間隔を有するいくつかの振電バンドからなる LIF 励起スペクトルが観測できた。このうちの低エネルギー側にあり、最も強い振電バンドの分散ケイ光スペクトルを測定したところ、スペクトルには約 150、570、2080 cm⁻¹ の3つの振動数から成る振動構造が現れた。これらの振動数は、計算から予測される SiCN の3つの振動モード、それぞれ、変角、Si-CN 伸縮、C-N 伸縮振動の調和振動数に近い。また、この分散スペクトルの Si-CN 伸縮モードは、比較的長いプログレッションで現れ、これは SiCN に対し予測された、基底と励起状態とで比較的異なる分子構造と矛盾していない。これらの事実は、この最も低エネルギー領域にある振電バンドが SiCN の 0-0 バンドである可能性を示している。この SiCN の 0-0 バンド付近には、その約 130 cm⁻¹ 低エネルギー側に弱い強度をもつバンドが観測され、この振電バンドは、その分散ケイ光スペクトルから、SiCN の 0-0 バンドのホットバンドと帰属された。SiCN の基底状態は、²Π と予想されるので、このホットバンドは、Ω = 3/2 の遷移であろうと考えられる(これは、後で、回転構造から確認される)。SiCN の 0-0 バンドから 650 cm⁻¹ 高エネルギー領域には、2つの強いバンドと2つの弱いバンドからなる振電バン

ド群が現れている。分散スペクトルから、これらのバンドは、弱い2つのバンドが、それぞれ、強いバンドのホットバンドであること、および、強い2つのバンドの励起状態は、Fermi 共鳴により相互作用している振電レベルであることが明らかとなった。一方、励起スペクトルに現れた 650 cm^{-1} 間隔のバンドシリーズに属する別のバンドの分散スペクトルには、プログレッションが短く、先とは全く異なる振動数の構造が観測され、これらの特徴は、SiNC の予測に一致している。

スペクトル種および電子状態の帰属を目的とし、観測された振電バンドの回転構造を得るために高分解能 LIF 励起スペクトルの測定を試みた。SiCN の 0-0 バンドとそのホットバンドと考えられる2つの振電バンドの回転構造は、双方とも、単純な P、Q、R の3つのブランチから成っている。まず、2つのバンドの回転構造を、各々、独立に解析したところ、それらの基底状態の回転定数は、回転スペクトルから得られた SiCN の回転定数の報告値に近い値となった。そこで、電子遷移を ${}^2\Delta - X^2\Pi$ と仮定し、2つの振電バンドを2つの電子スピン成分と考えて同時解析したところ、基底状態の回転定数は、回転スペクトルから得られた SiCN の回転定数の報告値と実験誤差内で一致した。このことから、観測できた電子遷移を SiCN の ${}^2\Delta - X^2\Pi$ 遷移と帰属した。ただ、基底状態のスピン 軌道相互作用定数 A_{SO} は、報告値 (70.849 cm^{-1}) と倍近く大きく異なり、 136.9 cm^{-1} と求まった。電子スペクトルでは、2つのスピン準位からの遷移を観測しているのに対して、回転スペクトルでは、各スピン準位内の遷移を観測しているに過ぎず、 A_{SO} は、回転定数から間接的にしか求められない。このことから、電子スペクトルから求めた A_{SO} の方が高い信頼性をもつように感じられるが、 A_{SO} を決める回転定数に関しては、回転スペクトルの方が格段に高い精度をもっている。このため、現在、報告された回転スペクトルのデータを再度解析するなど確認を進めている。

SiNC の振電バンドの回転構造は、SiCN のそれに比べて複雑である。現時点では、SiNC の電子遷移も SiCN と同様に、 ${}^2\Delta - X^2\Pi$ 遷移と考えているが、その詳細は、現在検討を進めている段階である。

ab initio 分子軌道法計算では、 ${}^2\Delta$ 電子励起状態の近傍に ${}^2\Sigma^+$ 電子状態の存在も予測された。測定した励起スペクトルのエネルギー領域には、SiNC の ${}^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ 遷移に帰属可能な振電バンド、さらには、SiCN と等電子構造をもつ SiCCH の ${}^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ 遷移と思われる振電バンドも観測されている。

¹⁾ M. Fukushima, Chem. Phys. Lett. 283, 337 (1998).

²⁾ M. Fukushima and Takashi Ishiwata, J. Mol. Spectrosc. 216, 159 (2002). 他。

³⁾ N. A. Richardson, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 119, 12946 (2003).

⁴⁾ A. J. Apponi, M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus, Astrophys. J. 536, L55 (2000); M. C. McCarthy, A. J. Apponi, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus, J. Chem. Phys. 115, 870 (2001).