

# SiNSi ラジカルの可視領域における振電バンドの観測および帰属

(東大院総合) ○梅木 博也、本良 千隼、住吉 吉英、遠藤 泰樹

The observation and analysis of the vibronic bands of SiNSi radical in the visible region

(The University of Tokyo <sup>a</sup>, Gunma University <sup>b</sup>) Hiroya Umeki <sup>a</sup>, Chihaya Motoyoshi <sup>a</sup>, Yoshihiro Sumiyoshi <sup>b</sup>, and Yasuki Endo <sup>a</sup>

We have observed rotationally resolved LIF spectra of the SiNSi radical in the visible region. The transition observed in this experiment is  $\tilde{B}^2\text{B}_1 \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_g$ . When SiNSi takes a bent geometry, the first electronically excited state,  $\text{l}^2\Pi_u$ , splits into two electronic states,  $\tilde{A}^2\text{A}_1$  and  $\tilde{B}^2\text{B}_1$ .

Rotational analyses of the two vibronic bands with a help of fluorescence depletion (FD) spectroscopy revealed that both bands consist of transitions to the  $F_1 (J=N+1/2)$  and  $F_2 (J=N-1/2)$  levels. We estimated the spin splitting parameter  $\gamma$  of the observed states from the splittings between the  $F_1$  and  $F_2$  levels. Interestingly, some dark states were observed in the FD spectra.

**【序】** SiNSi ラジカルのスペクトルは 1997 年に Brugh らによって初めて報告された[1]。このとき観測されたのは紫外領域に存在するバンドであり、この領域におけるスペクトルの観測はそれ以降もいくつか報告されてきた。当研究室で本良らによって  $30000 - 33000 \text{ cm}^{-1}$  領域に複数の振電バンドが観測されており、そのうちのいくつかのバンドについては回転解析がなされている。さらに、このとき当研究室での *ab initio* 計算の結果から可視領域にも強い吸収バンドを持つことが示唆されていたが、今回初めて可視領域 ( $13300 - 13700 \text{ cm}^{-1}$ ) における LIF スペクトルの観測を行った(図 1)。紫外領域にある  $\tilde{D}$  状態からの分散蛍光スペクトルから、今回観測したものは極めて直線形に近い bent 構造をとっている  $\tilde{B}$  状態への遷移であることが分かっている。図 2 は結合角の変化に対してポテンシャルエネルギーを計算してプロットした図であるが、この図から  $\tilde{B}$  状態は直線構造の  $\text{l}^2\Pi_u$  状態が Renner-Teller 効果により分裂したときに現れる状態であることが分かる。図 1 中の [A] – [D] のバンドはほぼ等間隔 (約  $100 \text{ cm}^{-1}$ ) に現れているが、この間隔は *ab initio* 計算によって得られた  $\tilde{B}^2\text{B}_1$  状態における  $\nu_2$  モードの振動周波数に等しい。よってこれら一連のバンドは  $\tilde{B}^2\text{B}_1 \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_g$  遷移の  $\nu_2$  モードのプログレッションバンドであると考えられる。比較的強度がある[B]と[C]のバンドについて回転解析を試みたが、回転線の本数の多さから一意的な帰属を得ることが困難であったため、既に解析されている紫外スペクトルを用いて蛍光減衰 (Fluorescence Depletion ; FD) 分光を行い帰属することにした。

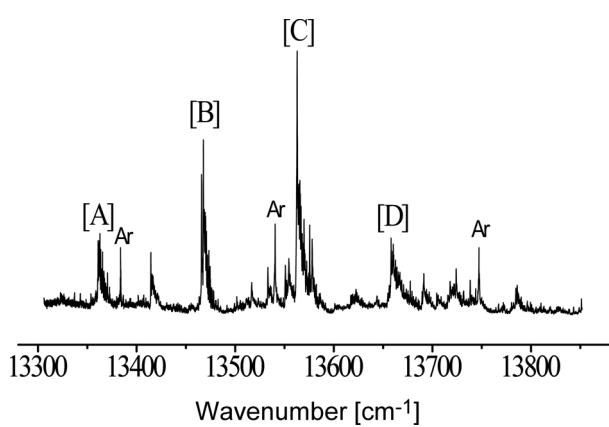


図 1  $\tilde{B}^2\text{B}_1 \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_g$  遷移の LIF スペクトル

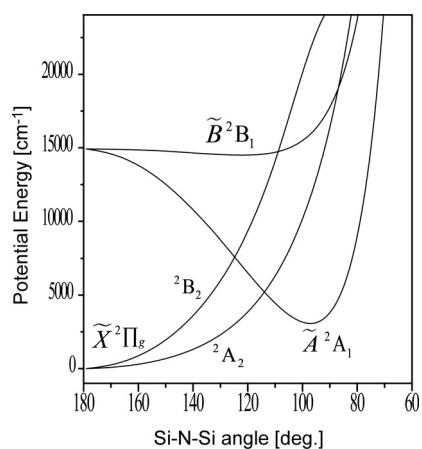


図 2 結合角とポテンシャルエネルギーの関係

**【実験】**本実験では超音速分子線とパルス放電とを組み合わせた手法によりラジカルを生成し、LIF 法によりスペクトルを観測した。まず、真空槽へ 10Hz で試料ガスを噴出した後にこれと同期したパルス放電を行うことで目的の分子を生成し、ジェット下流約 4cm のところに噴射方向に対し垂直な方向からパルス的にレーザー光を照射することでスペクトルを得た。今回、試料ガスには N<sub>2</sub> を 10% 、フェニルシラン (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiH<sub>3</sub>) を 0.3% 含んだ Ar ガスを用いた。また、光源には YAG レーザー励起の色素レーザーを用いた。

次に FD 分光法について説明する（図 3）。FD 分光法は二重共鳴法であるため、2 台のレーザーを必要とする。一方のレーザーの波長を回転構造が既知である  $\tilde{C}$  状態の特定の回転準位に共鳴させた状態で固定し、その準位からの蛍光シグナルをモニターしておく。この状態でもう一方のレーザーを  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$  遷移の遷移周波数の周りで波長掃引すると、始状態を共有する遷移が起きたときにモニターしている蛍光の強度が減少する。このモニター光の減少から  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$  遷移を観測することができる。この二重共鳴法によるスペクトルの観測では、観測されたラインがどの回転準位からの遷移であるかが特定されているため帰属が容易になる。

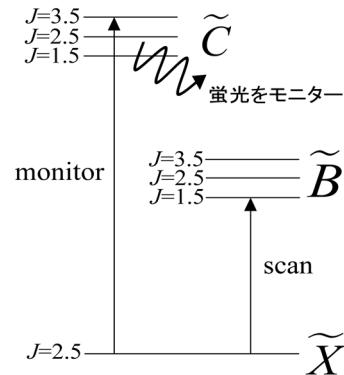


図 3 FD 分光

**【結果・考察】** バンド[C]の LIF スペクトルと FD スペクトル（一部）を図 4 に示した。FD スペクトルから得られる情報に基づき、始状態に対して combination difference 法を利用して回転線の帰属を行った結果、[B]と[C]のバンドについてそれぞれ 2 つのシリーズが存在していることが明らかになった。この帰属の結果をもとに遷移先の準位の term energy を算出し様々な解析を行ったところ、これら 2 つのシリーズはそれぞれ F<sub>1</sub> 準位、F<sub>2</sub> 準位への遷移に対応している可能性が高いことが分かった ( $J=N+1/2$  ; F<sub>1</sub>、 $J=N-1/2$  ; F<sub>2</sub>)。そこで、F<sub>1</sub> 準位と F<sub>2</sub> 準位のエネルギー間隔からスピントル定数  $\gamma$  を計算したところ、バンド[B]と[C]についてそれぞれ  $-5.08\text{ cm}^{-1}$ 、 $0.21\text{ cm}^{-1}$  と推定された。また、今回観測した遷移を bent-linear 型の遷移として非線形最小自乗法によるフィッティングを行い、回転定数などの分光パラメータを決定しようと試みたが、定数は一意には決まらなかった。これはこの準位が  $\tilde{A}$  状態や  $\tilde{X}$  状態の高振動励起状態との摂動により複雑なエネルギーシフトを引き起こしているためではないかと考えられる。図 4 中の FD スペクトルを見ると LIF スペクトルでピークが現れていないところでも depletion が起きており、この領域に非発光性状態が存在することを示唆している。

今後は他のバンドについても今回と同じ手法で解析を行い、摂動によるエネルギーシフトの有無や非発光性状態の存在を詳細に確かめていく予定である。

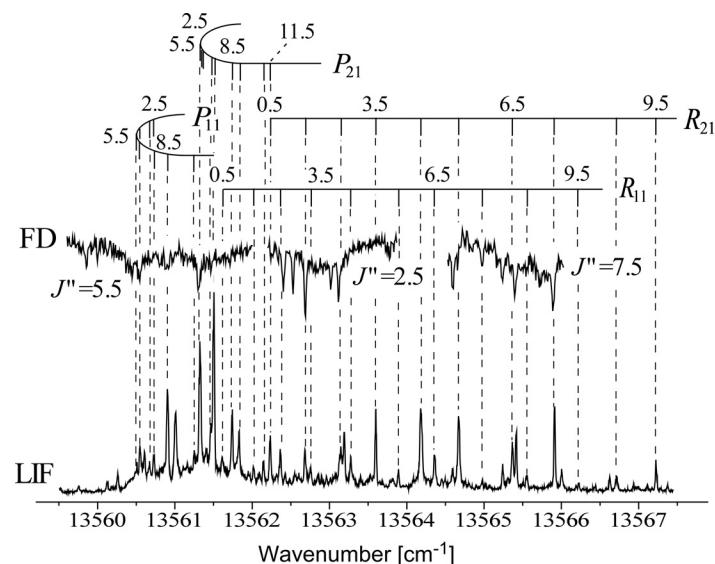


図 4 バンド[C]の高分解能 LIF スペクトルと FD スペクトル