

SiCN $X^2\Pi$ 状態の変角振動構造

The bending vibrational structure of the SiCN $X^2\Pi$ state

福島 勝、石渡 孝

広島市立大学 情報科学部

Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata

Faculty of Information Sciences, Hiroshima City University,

We have generated SiCN in supersonic free jet expansions, and observed the laser induced fluorescence (LIF) of the $A^2\Delta - X^2\Pi$ transition. The LIF dispersed spectra from single vibronic levels were measured in higher resolution than those reported previously[1], and the vibrational structure of the $X^2\Pi$ state of SiCN was analyzed. Fermi resonances on the Si-CN stretching ν_3 mode, $n_3 = 2 \sim 4$, only at the $\Omega = 3/2$ level have been observed. The Renner-Teller bending structure has been also analyzed.

【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[2,3]。最近、我々は、従来、報告例のなかった SiCN/SiNC の電子スペクトルを観測し、その回転スペクトル、および、単一振電準位からのケイ光分散スペクトルを報告した[1]。今回、SiCN のケイ光分散スペクトルをより高分解能で観測した結果、基底 $X^2\Pi$ 状態の Si-CN 伸縮振動(ν_3)準位において、Si-C-N 変角振動(ν_2)準位との相互作用によると思われる Fermi 共鳴が観測された。本発表では、この解析結果について報告する。

【実験】SiCN 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 CH_3CN 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約 40 mm 下流で観測し、分散ケイ光スペクトルの測定には $f = 500 \text{ mm}$ の分光器を用いた。

【結果】SiCN に関して観測された電子スペクトルは、 $X^2\Pi$ 状態の最低振動準位の 2 つの電子スピン状態(基底状態 $\Omega = 1/2$ 、および、励起状態 $= 3/2$)から、 $A^2\Delta$ 状態の最低振動準位、および、Si-CN 伸縮振動準位 $\nu_3 = 1$ への振電遷移である。このうち、 $A^2\Delta$ 状態の $\nu_3 = 1$ 準位は、Si-C-N 変角振動準位($\nu_2 = 2$ 準位)との Fermi 相互作用により、2 つに分裂している。したがって、各電子スピン状態($\Omega = 1/2$ 、および、 $= 3/2$)に関して、それぞれ、3 つのケイ光分散スペクトルが観測できた。このうち、 $\Omega = 1/2$ のスペクトルに現れた $X^2\Pi$ 状態の振動構造は、比較的容易に解析可能であった。これに対し、 $\Omega = 3/2$ では、Si-CN 伸縮振動 $n_3 = 2 \sim 4$ の準位において分裂が認められた。このため、まず、この振動準位の分裂を偶然のエネルギー近接による相互作用として解析したところ、ある程度、実験結果を再現できる解析ができた。一方、 $^2\Pi$ 電子状態の伸縮振動と変角振動による Fermi ポリアッド構造に関し、変角振動の Renner-Teller 相互作用と、伸縮振動と変角振動による Fermi 共鳴とを考慮した理論が、Hougen により提案されている[4]。SiCN の $X^2\Pi$ 状態の場合、振動準位の分裂が $\Omega = 3/2$ でしか観測されないことから、現時点では、この理論では満足できる解析結果は得られていない。現在、この理論を検討し、今回の系に適用できないか、考察を進めている。

¹⁾ M. Fukushima and T. Ishiwata, Columbus meeting, TC02 (2005); 第5回分子分光研究会。

²⁾ M. Fukushima, Chem. Phys. Lett. 283, 337 (1998).

³⁾ M. Fukushima and Takashi Ishiwata, J. Mol. Spectrosc. 233, 210 (2005). 他。

⁴⁾ J. Hougen, J. Chem. Phys. 37, 403 (1962).