

SiNSi ラジカルの可視域に存在する振電バンドのレーザー分光

(東大院総合) ○梅木 博也、中島 正和、住吉 吉英、遠藤 泰樹

Laser spectroscopy of the vibronic bands of the SiNSi radical in the visible region

(The University of Tokyo ^a, Gunma University ^b) Hiroya Umeki ^a, Masakazu Nakajima ^a,
Yoshihiro Sumiyoshi ^b, and Yasuki Endo ^a.

We have observed rotationally resolved LIF spectra of the SiNSi radical in the visible region. The first electronically excited state, $1^2\Pi_u$, splits into \tilde{A}^2A_1 and \tilde{B}^2B_1 by the Renner-Teller effect, and the observed transitions in this region are attributed to $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ or $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$ system.

Fluorescence depletion (FD) spectra of the observed bands revealed that many vibronic states overlap in this region, and these bands are heavily perturbed. Highly vibrational excited states in the \tilde{X} and \tilde{A} states are considered as the perturbing states. Rotational analyses of the bands were made with a help of FD spectroscopy, and effective molecular constants of one of these bands were determined.

【序】 SiNSi ラジカルは紫外域と可視域に励起状態が存在しており、紫外域の励起状態については2重項直線分子のハミルトニアンを用いた最小自乗解析により分子定数が決定されているが[1]、可視域の励起状態に関してはまだ詳細が明らかになっていない。図1に13300 – 13700 cm^{-1} 域の低分解能 LIF 励起スペクトルを示す。また、SiNSi の変角ポテンシャル(MRSDCI+Q / cc-pVTZ)も併せて図2に示す。図2を参照すると、図1中の[A] - [E]の振電バンドは $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移もしくは $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移に対応している可能性が高いことが分かる。

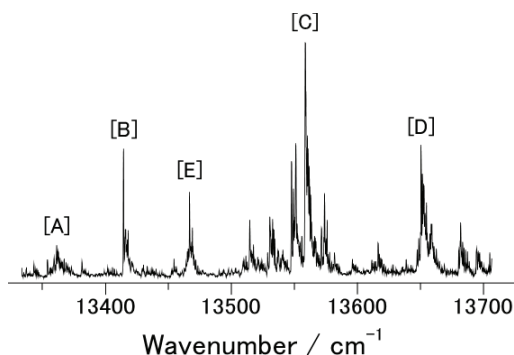


図1 低分解能 LIF 励起スペクトル

我々はこれまでに、バンド[C]と[E]に対して、2重共鳴分光法の一つである蛍光ディップ(FD)分光法を適用することでいくつかの回転線を帰属した。さらにこの帰属に基づき、2重項非対称コマ分子のハミルトニアンを用いた最小自乗解析を行ったが、実験誤差範囲内で分子定数を決定することができなかった[2]。我々はこの原因として、観測された振電状態がバックグラウンドに存在する他の準位から摂動を受けているためであると考えたが、まだ情報量が少なかつたため結論付けるには至らなかった。そこで本実験では、バンド[C]に狙いを絞って、FD分光法を適用することでエネルギー準位構造をより詳細に調べることにした。

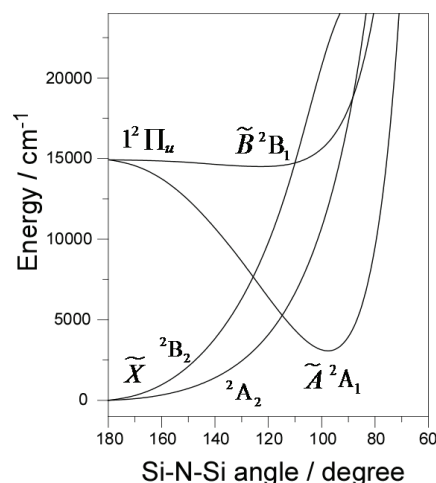


図2 変角ポテンシャル

【実験】 本実験では超音速ジェットとパルス放電を組み合わせた手法によりラジカルを生成した。サンプルガスとしてヘキサメチルジシラザン($\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$)をArで0.3%に希釈したものを使用した。励起スペクトルの測定にはYAGレーザー励起の色素レーザーによるLIF法を用いた。FDスペクトルの観測では、 $\tilde{D}(0,1,0) \leftarrow \tilde{X}$ 遷移をモニター遷移とした(図3)。

【結果・考察】図4にバンド[C]の高分解能 LIF 励起スペクトル、FD スペクトルおよび帰属の結果を示す。今回新たに得られた FD スペクトルから、このエネルギー領域には少なくとも6組の P・R 枝の組が存在することが明らかになった。同様の現象はバンド[B]と[E]でも確認された。これら複数の組のうち、遷移強度が大きな組だけが LIF 励起スペクトル中に回転線として現れていると考え、LIF 励起スペクトル中に観測された回転線に対してのみ帰属をつけた。なお、帰属にあたって、基底状態に対する combination difference 法を利用した。

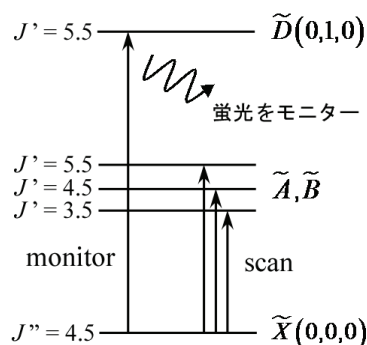


図3 FD分光法

2重項非対称コマ分子のハミルトニアンを使用した最小自乗解析の結果を表1に示す。解析では

励起状態として \tilde{A}^2A_1 および \tilde{B}^2B_1 の2つの電子状態を仮定した。なお、 $1^2\Pi_u(\tilde{A}, \tilde{B}) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_g$ が平行遷移であることから励起状態は $K_a = 1$ の準位であると考えられる。ここでさらに Si 核 ($I=0$) のスピン統計を考慮すると、 \tilde{A} 状態では $K_c = \text{odd}$ の準位のみが許され、一方、 \tilde{B} 状態では $K_c = \text{even}$ の準位のみが許されることになる。(I)と(III)の系列に対する解析では、上準位を $K_c = \text{odd}$ としたときは $(B_{\text{eff}} - C_{\text{eff}}) / 2$ が正の値となったが、 $K_c = \text{even}$ としたときは負の値となり矛盾が生じた。よって、(I)と(III)の系列は $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移と帰属するのが妥当である。同様の議論から、(II)の系列は $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移として帰属できることが分かった。なお、それぞれの系列において、もう一方のスピン成分への遷移に対応する回転線は遷移強度が小さく観測されなかったと思われる。回転解析から決定

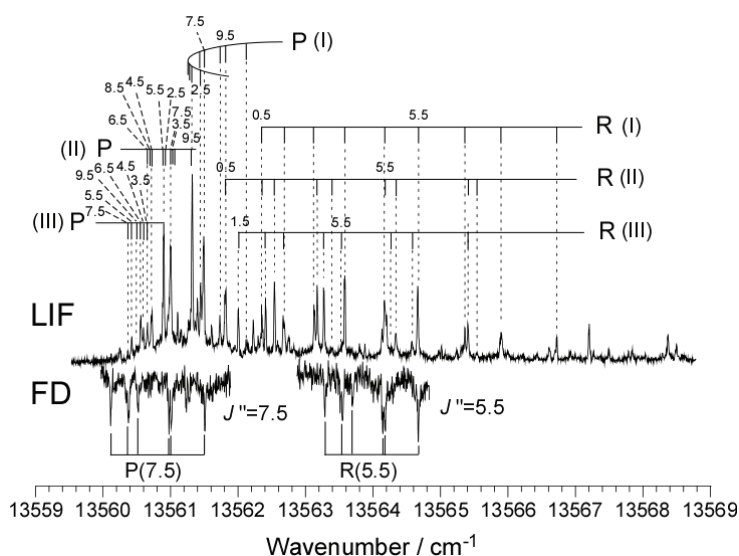


図4 バンド[C]の高分解能 LIF 励起スペクトルと FD スペクトル

表1 回転解析の結果

	(I) $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$	(II) $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$	(III) $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$
$T_{\text{eff}} / \text{cm}^{-1}$	13488.99(2)	13488.54 (3)	13488.32(3)
A_v / cm^{-1}	2.050(fixed)	2.050(fixed)	2.050(fixed)
$(B_{\text{eff}} + C_{\text{eff}}) / 2 / \text{cm}^{-1}$	0.1288(3)	0.1251(5)	0.1224(5)
$(B_{\text{eff}} - C_{\text{eff}}) / 2 / \text{cm}^{-1}$	0.0016(4)	0.0050(6)	0.0035(5)
$\sigma_{\text{fit}} / \text{cm}^{-1}$	0.044	0.075	0.060
$r / \text{\AA}$	1.611	1.811	1.760
$\theta / ^\circ$	141.3	114.2	122.9

した $(B_{\text{eff}} + C_{\text{eff}}) / 2$ および $(B_{\text{eff}} - C_{\text{eff}}) / 2$ の実効値から、励起状態で分子が折曲構造をとっていることや励起状態が \tilde{A} 状態・ \tilde{B} 状態のどちらに帰属されるかなど定性的な情報を得ることができた。

今回新たに観測した FD スペクトルで、バックグラウンドに複数の準位が存在することが確認されたことを踏まえると、このエネルギー領域では様々な振電準位が相互作用しており、通常のハミルトニアンを使った解析では分子定数を精密に決定することは不可能であると考えられる。

[1] C.Motoyoshi et al., 30th. Intl. Symp. on Free Radicals. 2009, B-12

[2]梅木博也、本良千隼、中島正和、住吉吉英、遠藤泰樹、第5回分子科学討論会、1A01(2011)