

SiC₃H ラジカルのレーザー分光

(東大院総合) ○梅木博也・中島正和・遠藤泰樹

Laser spectroscopy of the SiC₃H radical
(The University of Tokyo) Hiroya Umeki, Masakazu Nakajima, Yasuki Endo

The $\tilde{A}^2\Sigma^+ \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_i$ transition of the SiC₃H radical, which is of astronomical interest, was observed by laser spectroscopy. A low-resolution LIF spectrum and a fluorescence depletion spectrum of the $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ system were observed in the 14700-16300 cm⁻¹ region, and the vibrational structure of the \tilde{A} state was investigated. A high-resolution LIF spectrum of the origin band of the $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ system was also obtained, and molecular constants in the zero-vibration level of the \tilde{A} state were determined. The vibrational structure in the \tilde{X} state was investigated by dispersed fluorescence spectroscopy.

【序】これまで数多くの含 Si 分子が星間空間で検出されており、SiC₃H ラジカルも星間空間での検出が期待される分子の一つである。また、この分子は、C₄H ラジカル[1]や C₃N ラジカル[2]と等電子価であることから、電子構造にも興味を持たれる。SiC₃H ラジカルは 2011 年に Kokkin らによって初めて実験的に観測された[3]。彼らは 14700-16500 cm⁻¹ 域に $\tilde{A}^2\Sigma^+ \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_i$ 遷移に由来する二光子共鳴イオン化スペクトルを観測するとともに、*ab initio* 計算で得られた振動周波数に基づき、振電バンドの暫定的な帰属も行った。さらに Kokkin らは、FTMW 分光法による純回転遷移の観測も行い、振電基底状態の分子定数を精密に決定した。しかし、 \tilde{A} 状態の分子定数や \tilde{X} 状態の振動構造など、未だ得られていない情報が多く残されていた。そこで本研究では、 \tilde{A} 状態の分子定数の決定を目指し、 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドの高分解能 LIF 励起スペクトルの観測を行った。さらに、 \tilde{X} 状態の振動構造を明らかにするために、 $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ 遷移の分散蛍光 (DF) スペクトルを観測した。

【実験】(CH₃)₃SiCCH と C₂H₂ をそれぞれ 0.1 %、0.2 % に Ar で希釈した気体を試料とした。これを背圧 3 atm で真空チャンバー内に噴射すると同時に、1.4 kV (5 kΩ) で放電することで SiC₃H を生成した。光源には YAG レーザー (532 nm) 励起の色素レーザーを使用した。検出器には光電子増倍管を使用した。

【結果と考察】14700-16300 cm⁻¹ 域に $\tilde{A}^2\Sigma^+ \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_i$ 遷移に由来する低分解能 LIF スペクトルを観測した (図 1)。さらに、14776 cm⁻¹ バンドについては、高分解能 LIF 励起スペクトルの観測も行った (図 2)。14776 cm⁻¹ バンドの回転構造の最小二乗解析から分子定数を決定した。 \tilde{X} 状態の分子定数は Kokkin らが FTMW 分光法で決定した値に固定した。決定した分子定数を表 1 に示す。解析の標準偏差は 0.011 cm⁻¹ であり、スペクトル線幅以下の精度でスペクトルを再現することができた。回転定数は分子軌道計算の値と誤差 0.6 % 以内で一致した。この結果から、14776 cm⁻¹ バンドを SiC₃H ラジカル

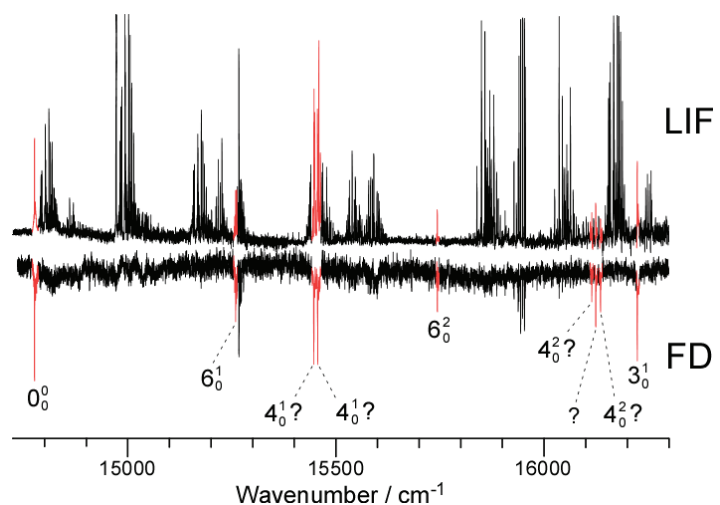


図 1 低分解能 LIF スペクトルおよび DF スペクトル

の $\tilde{A}^2\Sigma^+ \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_i$ 遷移によるものと帰属した。また、図 1 のスペクトルの低波数側には、 14776 cm^{-1} バンドとバンド形状や蛍光寿命が類似のものが観測されなかったため、 14776 cm^{-1} バンドをオリジンバンドと帰属した。バンド形状や蛍光寿命の類似性という観点から、他の $\tilde{A}-\tilde{X}$ バンドの帰属も試みた。しかし、他の分子の発光による妨害が原因で、 0_0^0 、 6_0^2 、 3_0^1 以外のバンドをはっきりと確認することができなかった。そこで、他の分子の妨害を最小限に減らす目的で、蛍光ディップ (FD) 分光法により励起スペクトルを観測することにした。なお、モニター遷移には 0_0^0 バンドを選んだ。FD スペクトルの観測により、 6_0^1 、 4_0^1 、 4_0^2 など新たに 6 つのバンドを確認することができた。振動励起バンドの帰属は、*ab initio* 計算で得られた調和振動数 (表 2) との比較により行った。

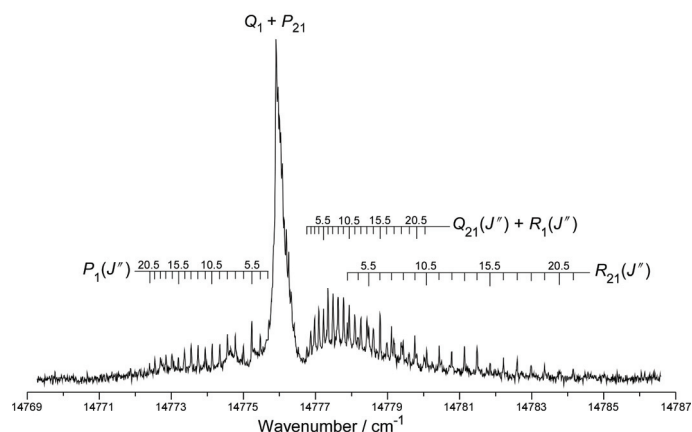


図 2 0_0^0 バンドの高分解能 LIF スペクトル

図 3 に 0_0^0 バンドの DF スペクトルを示す。CASSCF / 6-311++G(2df,2pd) レベルの計算で得られた \tilde{X} 状態および \tilde{A} 状態の分子構造、調和振動数、基準座標を使って Franck-Condon シミュレーションを行い、振動バンドの帰属の助けとした。シミュレーションとの比較から、図 3 に示すように振動モードを帰属した。励起スペクトルと同様に、 ν_3 、 ν_4 、 ν_6 の 3 つのモードが Franck-Condon 活性であることが分かった。

今後は、他の $\tilde{A}-\tilde{X}$ バンドについても高分解能 LIF 励起スペクトルの観測を試みる予定である。

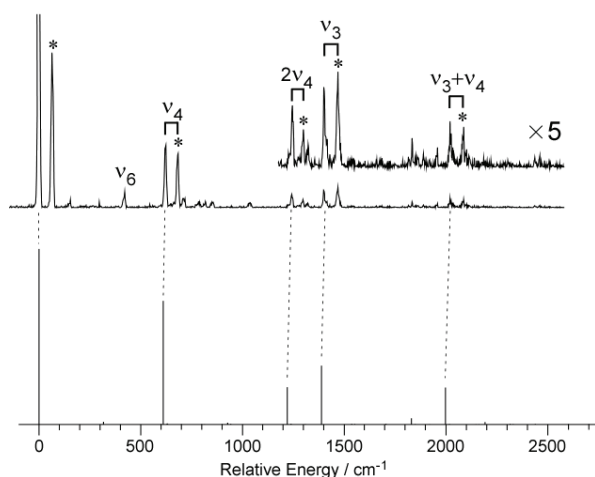


図 3 0_0^0 バンドの DF スペクトル (上段) および FC シミュレーション (下段)。* は $\Omega = 1/2$ 準位への遷移を表している。

表 1 決定した分子定数 (cm^{-1})

	$\tilde{A}^2\Sigma^+$	$\tilde{X}^2\Pi_i$
T_0	14743.981(2)	0
A_{eff}	—	-65^{a} (fixed)
B_{eff}	0.089828(8) (0.0893 ^b)	0.0868952 ^a (fixed)
D	—	$6.9585 \times 10^{-9}^{\text{a}}$ (fixed)
γ	$-0.0010(2)$	—
q	—	$-3.0788 \times 10^{-6}^{\text{a}}$ (fixed)

^aReference [3]

^bCASSCF / 6-311++G(2df,2pd)

表 2 調和振動数 ^a (cm^{-1})

	$\tilde{A}^2\Sigma^+$	$\tilde{X}^2\Pi_i$
$\nu_1(\sigma)$	3417	3401
$\nu_2(\sigma)$	2336	2192
$\nu_3(\sigma)$	1478	1388
$\nu_4(\sigma)$	679	610
$\nu_5(\pi)$	746	655
$\nu_6(\pi)$	577	471
$\nu_7(\pi)$	221	159

^aCASSCF / 6-311++G(2df,2pd)

[1] K. Hoshina *et al.*, J. Chem. Phys. **108**, 3465 (1998).

[2] K. Hoshina *et al.*, J. Chem. Phys. **127**, 184304 (2007).

[3] D. L. Kokkin *et al.*, 67th International Symposium on Molecular Spectroscopy, RG13 (2012).