

SiCl⁺イオンの FTMW 分光

(九大院理・交通大學應化) ○田中桂一、原田賢介、Cario Cabezas、遠藤泰樹

FTMW spectroscopy of the SiCl⁺ ion

(Kyushu Univ., NCTU) ○K. Tanaka, K. Harada C. Cabezas and E. Hirota

The Fourier transform microwave spectrum for the $J = 1 \leftarrow 0$ and $2 \leftarrow 1$ rotational transitions of the SiCl⁺ ion in the ground and first excited vibrational states was observed for the two isotopic (³⁵Cl and ³⁷Cl) species. The ion was generated in a bore of a pulsed nozzle with a dc discharge of SiCl₄ diluted with Ar to be expanded in the absorption cell as a supersonic jet.

Thanks to the ultrahigh resolution of the FTMW spectrometer, the hyperfine structures due to the nuclear quadrupole interaction of chlorine nucleus ($I_{\text{Cl}}=3/2$) and nuclear spin-rotation interaction were fully resolved to determine the accurate eQq_v and c_1 interaction constants as well as the rotational B_v and centrifugal distortion D_v constants. Observed FTMW spectrum for the both isotopic species (³⁵Cl and ³⁷Cl) was also combined with a previously reported MMW and mid-infrared diode laser spectra in an analysis to determine mass-independent Dunham coefficients $U_{k,l}$ ($k,l=0-2$) together with the mass scaling parameter Δ_{01}^{Cl} for the Cl atom accounting for the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation. The equilibrium bond length of SiCl⁺ determined is $r_e = 1.9439729(10)$ Å and the nuclear quadrupole interaction constant for ³⁵Cl is $eQq_e = -11.6467(43)$ MHz.

<序論> SiCl⁺は¹Σ 電子基底状態を持つイオン分子である。低い電子励起状態を持たないいわゆる”光らない分子”であり、分光測定は主に電子基底状態に限られている。我々は先に赤外半導体レーザー分光により Si-Cl 振動回転遷移 ($\nu=1-0, 2-1$) を報告した¹⁾。また MMW 分光により回転遷移 ($J=6-5 \sim 10-9$) を観測した²⁾。これらの研究では、中空陰極に大電流 (~0.5A) を流しプラズマ中に生成する SiCl⁺ イオンを観測した。本研究では FTMW 分光により更に回転遷移 ($J=1-0 \sim 2-1$) を観測し Cl 原子の核スピ ($I=3/2$) 相互作用等の知見を得た。

<実験> 台湾交通大學の直流放電ノズルを持つ FTMW 分光装置を 10-40GHz 領域の測定に用いた。Ar 中に希釈した SiCl₄ 分子 (0.2%) を超音速ジェット (10Hz, 背圧 1atm) として MW セル中に共振器と同軸方向に噴出した。これと同期してノズル先端の電極間で直流パルス放電 (~2Kv, 450μsec) し短寿命種を生成した。小電流では SiCl⁺ イオンは観測されず、最大電流 (~2.2Kv, 10mA) を掛けてようやく検出されたが、信号強度は弱

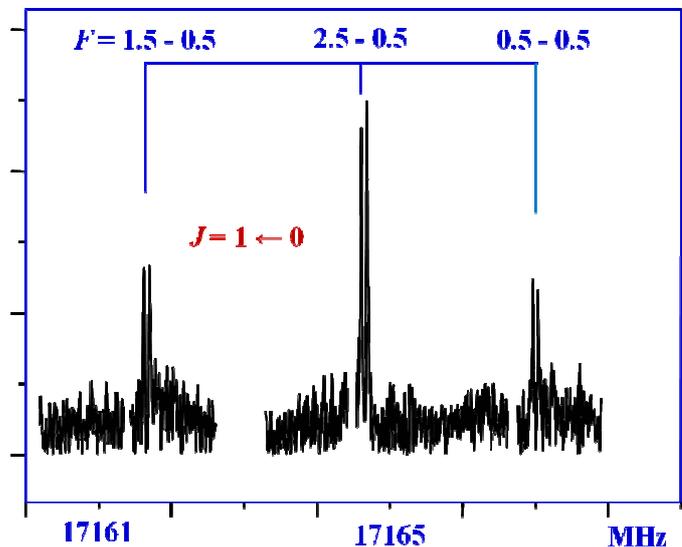


Fig. 1 Observed $J=1-0$ FTMW Spectrum of Si³⁵Cl⁺

く 5-50 分間の積算が必要であった。

<結果> 17.1GHz 領域で観測された ^{35}Cl 同位体種の $J = 1-0$, FTMW 信号を示す(図 1)。Cl の核スピンにより 3 本に分裂し更に 2 本の Doppler 成分に分裂している。線幅は 10 kHz である。

$\nu=1$ 振動励起状態、および ^{37}Cl 同位体種でも同様に $J = 1-0$ の FTMW 信号を観測した。更に $J = 2-1$ の信号を 33.5-34.4GHz 領域で観測した。信号強度から回転温度は 2K また振動温度は 630K と見積もられる。今回の FTMW 信号を MMW 分光(重率 1/1000)の結果²⁾と合わせて解析して、回転定数 B_v 、遠心力歪定数 D_v 、核四極子相互作用定数 eQq および核スピン回転相互作用定数 c_I を精度よく得た。解析の残差 σ は 1.1 - 1.3 kHz であった。(表 1)

<考察> SiCl^+ イオンの $eQq = -11.88$ MHz は、 SiCl ラジカルの値 -23.13 MHz の半分以下であり Cl 核の位置での電場勾配がより小さい事を示す。Cl 原子の値は 109.74 MHz でありこれより結合のイオン性は 89.2%と見積もられる。 eQq の(35/37)同位体比は 1.2665 であり、Cl 原子の核四極子 Q の同位体比 1.2708 にほぼ等しい。核スピン回転定数 $c_I = 6.65$ kHz は大きく、比較的低い $^1\Pi$ 電子状態の存在を示唆する。電気双極子の計算値は $\mu = 3.40$ D である。

二つの Cl 同位体種を含む全ての回転および振動回転遷移、FTMW(5 個), MMW(13), IRDR(26)、の中心周波数を同時に解析して同位体に依らない Dunham 係数 $U_{k,l}$ ($k,l = 0-2$) を計 6 個求めた。また、BO 近似の破れを示す回転定数の質量補正項 $\Delta_{01}^{\text{Cl}} = -0.856(30)$ を精度よく求めた。これらより各同位体の平衡位置での分子定数 $Y_{k,l}$ が得られるが、それらは表 1 に示す個別解析の結果と良く一致する。

Dunham 係数より平衡位置近くでポテンシャルエネルギー-曲線 (PES) を求め SiCl ラジカル³⁾、 SiS 分子⁴⁾ の PES と比べた(図 2)。 SiCl^+ の結合距離 ($r_e = 1.9440$ Å) は SiCl より 0.1138 Å 短くまた力の定数 ($k_e = 421.223$ Nm^{-1}) は 60.4%大きく、 SiCl^+ イオンが SiCl ラジカルよりも強い結合をもつ事を示している。これは SiCl ($^2\Pi$) が反結合性 $4\pi^*$ 軌道の孤立電子を失い SiCl^+ ($^1\Sigma$) が生成する事から良く理解できる。 SiS ($^1\Sigma$) は SiCl^+ と等電子的な分子であるが、 SiCl^+ より結合距離 r_e は 0.0147 Å 短く力の定数 k_e は 17.3%大きい。 SiS と SiCl^+ はほぼ同じ分子構造を持っているが SiS の結合の方が少し強い。

文献:

- 1) *CPL* **214**, 17 (1993). 2) *CPL* **615**, 168 (2016). 3) *JMS* **103**, 330 (1984). 4) *PCCP* **9**, 1579 (2007).

Table 1. Molecular Constants of the SiCl^+

	$^{35}\text{Cl } \nu=0$	$\nu=1$	$^{37}\text{Cl } \nu=0$	unit
B	8582.03512(16)	8537.70735(34)	8376.23857(20)	MHz
D	6.1596(68)	6.1739(72)	5.8776(82)	kHz
eQq	-11.8788(23)	-12.3431(36)	-9.3789(29)	MHz
c_I	6.65(29)	6.65	3.37(35)	kHz
σ/N	1.1/13	1.3/6	1.2/13	kHz

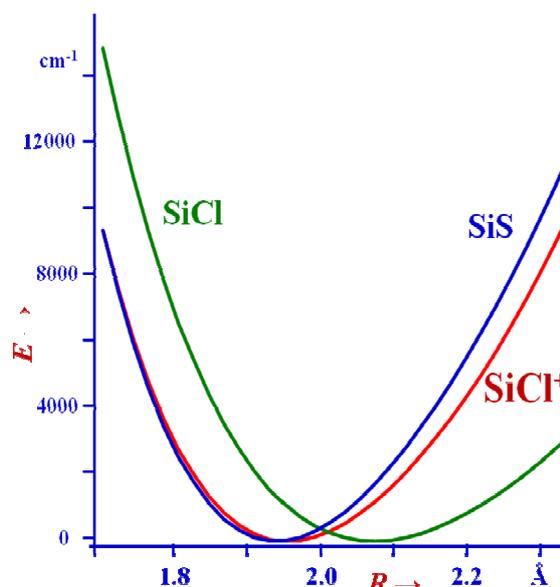


Fig.2 Potential Energy Curve of SiCl^+ .