

論文内容の要旨

論文題目

Spectroscopic Studies on the Electronic Structure and Vibronic Interactions for the C₃N and SiNSi Radicals

(C₃N および SiNSi ラジカルの電子構造および
振電相互作用に関する分光学的研究)

氏 名 本良 千隼

【序】

フリーラジカル (free radicals) は不対電子をもつ分子種を指し、反応性が高いため日常の環境で目にするのはほとんどない。しかし、化学反応の中間体としてごく短時間存在し、化学的に重要である。また、物質密度が極めて低く超低温である星間空間においては長時間存在することができる。星間分子の集合である星間雲は星の進化の一部を成し、星間分子の密度やその分布は、その環境や星間雲の化学的な進化の段階によって異なることが知られている。よって、星間物質に関する研究は宇宙科学に関連して重要である。これまでに 150 種類以上の星間分子が同定されており、さらなる同定のためには、比較対象となる実験室における観測と同定が欠かせない。

このようなフリーラジカルを含む不安定分子の研究には、分光学的手法が特に有効である。分子の量子状態はその分子構造、化学結合、電磁気的な性質などを反映している。すなわち個々の量子状態を高いエネルギー分解能で計測することで、それらの情報を得ることができる。また、分光法では観測対象の分離、濃縮などが原理的に不要であり、化学種をあるがままの姿で、遠く隔たった場所からでも観測することが可能である。

本研究では、高分解能分光法によって 2 つのフリーラジカルを観測し、その詳細な情報を得ることを目的とした。このうち CCCN (C₃N) ラジカルは炭素鎖分子の 1 種であり、星間分子としても早くから知られていた。炭素鎖分子とは直鎖状に連なった炭素原子骨格の末端に異種の原子が結合した分子種であり、物質科学、宇宙科学の面で興味深い対象である。最近、フラーレンやカーボンナノチューブなどが有用な素材として注目され、広く研究が行われて

いる。しかし、その生成機構については未だ十分に理解されていない。炭素鎖分子はその生成や反応に関わる可能性があることから興味もたれる。また、多くの炭素鎖分子が星間分子として同定されている。さらに、 C_3N ラジカルは電子基底状態に極めて接近した電子励起状態をもつ。接近した2つの電子状態の間では Born-Oppenheimer 近似の破れである振電相互作用が強く現れ、その解明は分子科学的に興味深い対象である。

もう1つのテーマである SiNSi ラジカルについては、これまで極めて限られた情報しか得られていない。星間分子として同定されたケイ素を含む分子はまだ少ないが、星間空間におけるケイ素の存在量は比較的多く、今後さらなる同定が期待される。また、SiNSi ラジカルは DIBs (Diffuse Interstellar Bands) と呼ばれる宇宙科学上の未解決問題に関連して興味もたれる。DIBs とは可視域から近赤外域に 300 本以上観測されている吸収バンドのことである。発見以来 80 年以上経過するが、どのような物質による吸収であるのかほとんど判っていない。SiNSi ラジカルについて量子化学計算を行ったところ、可視域に強い吸収バンドをもつ可能性が見出された。そこで DIBs のキャリアーとしての可能性についても検討した。

【 C_3N ラジカルの第一電子励起状態とその分子構造】

C_3N ラジカルに関する先行研究から、かなり低い励起エネルギーを持つ第一電子励起状態 \tilde{A} が存在することが明らかにされてきた[1,2]。本研究においてはその詳細な情報を得るため、高分解能の分光手法により初めてこの状態を観測した。目的のエネルギー領域での実験に適当な赤外光源がないため、既に観測されている紫外域の第二電子励起状態 $\tilde{B}^2\Pi_i$ を経由して誘導放射励起 (SEP) 分光法を用いて高分解能スペクトルの観測を行った。 C_3N ラジカルはパルス放電と超音速分子ジェットを組み合わせ、Ar で希釈したシアノアセチレン (HCCCN) ガスから生成した。これにより、分子の並進速度が極めて揃った状態となり、不安定分子も観測できる。

$\tilde{B}^2\Pi_i$ 状態の異なる対称性をもつ2つの振電準位をそれぞれ励起することで、4つの Σ - Σ 振電バンドと4つの Π - Π バンドを観測できた。観測された準位のエネルギー構造は図1のようになっており、 Σ 準位と Π 準位が組となっている。炭素鎖分子は π 共役系をもつ結合をしているため、その多くは直線形の分子構造をしている。 C_3N の \tilde{A} 状態も直線構造として議論されてきていた。しかし、観測されたエネルギー構造は、 Σ 準位と Π 準位がほぼ等間隔に並ぶ直線分子のそれとは異なっており、非対称コマのエネルギー準位構造を示している。また、 Π 準位について予想されるスピン軌道相互作用定数に比べて観測された値がかな

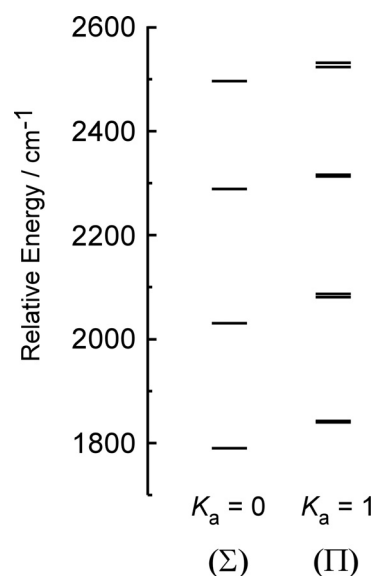


図1 C_3N ラジカルにおいて観測された振電準位

り小さいことも分子が非直線であることを支持する。よって、観測された準位を非対称コマの $K_a = 0, 1$ 準位として解析を行った。最小二乗解析の結果、スピン回転相互作用を含む実効的なハミルトニアンによって、観測された準位をよく再現できた。従って、 C_3N ラジカルの第一電子励起状態は \tilde{A}^2A' であり、強い Renner-Teller 効果によって分子構造が非直線形となっていることが明らかとなった。この電子状態においてビニル型骨格を持つ $\text{:}\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N:}$ の共鳴構造が支配的となっていることが、非直線構造が安定である理由の 1 つと考えられる。観測された中で最も高い振動準位においては、Renner-Teller ペアの相手の状態 $^2A''$ との強い相互作用によると見られる回転準位構造の変化が見られ、この状態の直線構造へのポテンシャル障壁は比較的浅いと見積もられた。非直線性を考慮した MS-MR-CASPT2/cc-pVTZ レベルの *ab initio* 計算においても、C-C-C 結合がわずかに曲がった構造となる浅いポテンシャルが予想され、今回の実験結果を支持する。

【SiNSi ラジカルの電子状態と振電相互作用】

1. 紫外域の電子励起状態

Ar で希釈した N_2 ガスにフェニルシラン ($C_6H_5SiH_3$) を飽和させたガスを用い、パルス放電と超音速ジェットを組み合わせてによって SiNSi ラジカルを生成した。観測はレーザー誘起蛍光 (LIF) 分光法によって行った。

30400–33100 cm^{-1} の領域において多くの振電バンドが観測された。

そのうち 15 本のバンドを SiNSi 由来であると同定できた。

それぞれのバンドについて回転解析を行い、それらを 5 種類のバンド $^2\Sigma^+-^2\Pi$ 、 $^2\Sigma^{(+)}-^2\Pi$ 、 $^2\Pi-^2\Pi$ 、 $^2\Delta-^2\Pi$ 、および $^2\Phi-^2\Delta$ として解析できた。 $^2\Phi-^2\Delta$ 型のバンドはホットバンドで、他は $\tilde{X}(000)\Pi_g$ 準位からのバンドと帰属できた。

15 本のバンドのうち 7 本は $\tilde{C}^2\Delta_u-\tilde{X}^2\Pi_g$ 遷移の新しい振電バンドに帰属された。このうち $\tilde{C}(020)\Sigma-\tilde{X}(000)\Pi$ バンドは変角振動によって生じる振動角運動量の分子軸射影成分 l の選択則 $\Delta l = 0$ を満たさない。これは、 $\tilde{C}(020)\Sigma$ 準位が振電相互作用によって Σ 電子状態の振電準位と混合していると考えられることで説明できた。振電相互作用に関する研究例の少ない Δ 電子状態に対して Brown と Jørgensen [3] らの取り扱いによって振電構造を解析できた。得られた Renner-Teller パラメータは、 $\tilde{C}(020)(\mu/\kappa)\Sigma_u$ 準位と $\tilde{C}(060)\mu\Sigma_u$ 準位におけるスピン回転相互作用の大きさの違いを説明しうる。

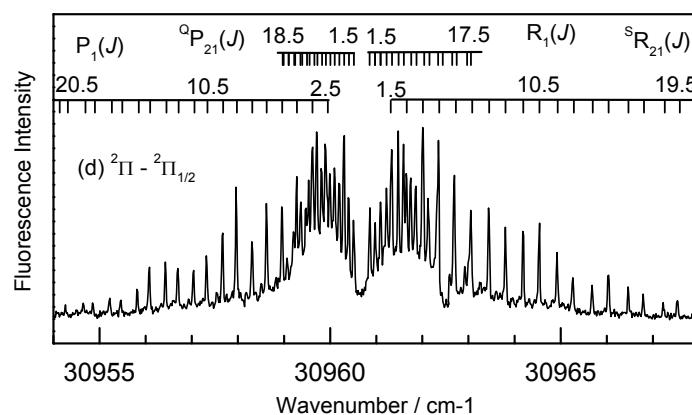


図 2 SiNSi ラジカルの $\tilde{D}(010)\Pi_u-\tilde{X}(000)\Pi_g$ バンド

観測された振電バンドのうち 6 つは新たな $\tilde{D}^2\Sigma_g^+ - \tilde{X}^2\Pi_g$ 電子遷移のバンドとして解析できた。振動解析の結果、 $\tilde{D}^2\Sigma_g^+$ 状態に対して $\omega_1 = 608.01(46) \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2 = 148.2(16) \text{ cm}^{-1}$, $\omega_3 = 969.57(72) \text{ cm}^{-1}$ の結果が得られた。 $\tilde{D}^2\Sigma_g^+$ 状態の平衡構造における結合長は $r_e(\text{Si-N}) = 1.6316(37) \text{ \AA}$ と求められた。

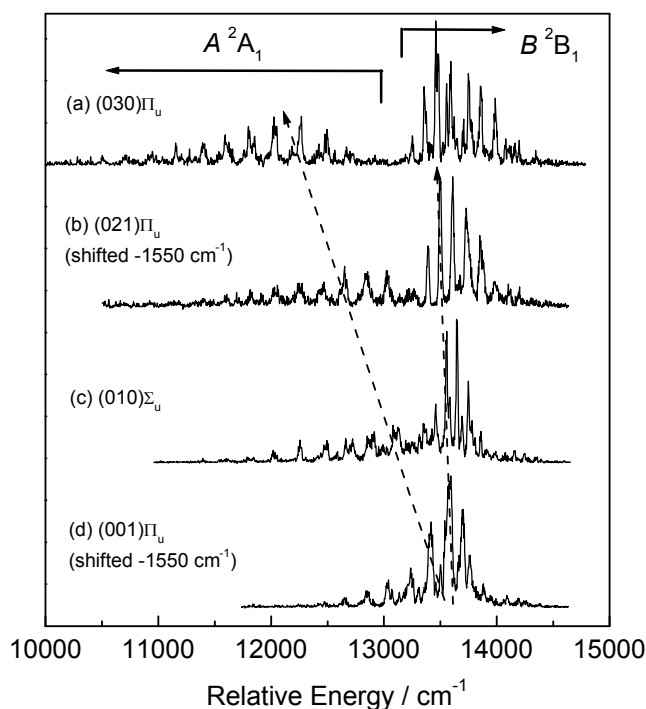


図 3 $\tilde{D}^2\Sigma_g^+$ 状態の単一振電準位を励起して観測された分散蛍光スペクトル

構造の $1^2\Pi_u$ 状態と相関しており、直線構造へのポテンシャル障壁は $\tilde{X}(000)\Pi_g$ 準位から約 13800 cm^{-1} の高さをもつと推定された。 $\tilde{C}^2\Delta_u$ 状態と $\tilde{D}^2\Sigma_g^+$ 状態からの発光緩和先の違いは、それらの電子状態の電子配置によって説明できる。

最後に \tilde{A}^2A_1 状態と \tilde{B}^2B_1 状態の LIF 分光法による高分解能観測を試みた。 $13300\text{--}14300\text{cm}^{-1}$ の領域に SiNSi の $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2\Pi_g$ あるいは $\tilde{B}^2B_1 - \tilde{X}^2\Pi_g$ 遷移に帰属できる 4 本のバンドが観測された。そのうち 1 つのバンドは回転解析の結果、 $\tilde{A}(K_a=2)B_2 - \tilde{X}(000)\Pi_g$ バンドに帰属された。この上位状態は分散蛍光スペクトルの解析から予想した直線構造への障壁より 500cm^{-1} 低エネルギーに位置しており、分子構造が非直線形であることを支持する。観測された 4 本の振電バンドは報告されている DIBs とは一致しなかった。

2. 可視域の電子励起状態

1. で観測された $\tilde{C}^2\Delta_u$ 状態と $\tilde{D}^2\Sigma_g^+$ 状態から分散蛍光スペクトルを測定した。その結果、 $\tilde{C}^2\Delta_u$ 状態からは $\tilde{X}^2\Pi_g$ 状態のみが観測されたが、 $\tilde{D}^2\Sigma_g^+$ 状態からのスペクトルには $\tilde{X}^2\Pi_g$ から $10000\text{--}16000\text{cm}^{-1}$ 高いエネルギー領域に 2 つの振電構造が観測された (図 3)。Ab initio 計算による予想を元に、2 つの振電構造を \tilde{A}^2A_1 状態と \tilde{B}^2B_1 状態に帰属した。 $\tilde{D}^2\Sigma_g^+$ 状態の励起する変角振電準位を替えることによって、 \tilde{A}^2A_1 、 \tilde{B}^2B_1 状態の変角運動に伴うポテンシャル曲線の変化の様子が明らかとなり、どちらの状態も非直線構造をとると結論付けられた。また、両者は直線

[1] M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, M. Horn, and P. Boschwin, J. Chem. Phys. **103**, 7820 (1995).

[2] K. Hoshina and Y. Endo, J. Chem. Phys. **127**, 184304 (2007).

[3] J. M. Brown and F. Jørgensen, Adv. Chem. Phys. **52**, 117 (1983)