

# NaSH振動励起状態のミリ波分光とab initio計算

## Millimeter-wave spectroscopy of vibrationally excited states of NaSH and ab initio calculations

(広島市大一現:徳島大<sup>a</sup>,岡山大<sup>b</sup>) 鍵 絵里子<sup>a</sup>, 唐 健<sup>b</sup>, 川口 建太郎<sup>b</sup>  
(Hiroshima City Univ.<sup>a</sup> Okayama Univ.<sup>b</sup>) E. Kagi<sup>a</sup>, J. Tang<sup>b</sup>, K. Kawaguchi<sup>b</sup>

Pure rotational transitions in the  $v_2=1$  (bending) and  $v_3=1$  (Na-S stretching) vibrationally excited states were observed in a high-temperature cell and analyzed by taking into account the Coriolis interaction between the two states. Ab initio calculations predict the centrifugal distortion constants and Coriolis coupling constant, which are very helpful for the analysis. In the analysis, the energy difference has been determined to be  $38 \text{ cm}^{-1}$  which is smaller than the ab initio value of  $64\text{-}116 \text{ cm}^{-1}$ .

【序】NaSHは、曲がった分子構造 ( $92^\circ$ ) をもち、1997年初めて純回転スペクトルが報告された[1]。その後、晩期型星周辺部 (IRC+10216) での探査が IRAM 30m 電波望遠鏡を用いてなされたが、検出されていない[2]。またアルマ望遠鏡での観測でも見つかっていない。FTMW 分光では、基底状態の  $K=0$  における遷移が報告されている[3]。本研究では、NaSH の変角振動励起状態、 $v_2=1$ , と Na-S 伸縮振動励起状態  $v_3=1$  で観測されたスペクトル線の解析を行った。また、2つの振動状態間にコリオリ相互作用があるので、その大きさ、エネルギー差を見積もるために ab initio 計算を行ったので報告する。

【分光実験】ソース変調型ミリ波分光器で 322 -393 GHz 領域で測定した。NaSH は Na 蒸気 ( $350^\circ\text{C}$ )  $\text{H}_2\text{S}$  (5 mTorr), Ar (30mTorr) 混合物の DC 放電で生成した。

【ab initio 計算】B3LYP-aV5Z 計算により、調和振動数 $\omega_2=384$ ,  $\omega_3=322 \text{ cm}^{-1}$ ,非調和性考慮で  $v_2=439$ ,  $v_3=322 \text{ cm}^{-1}$ ,また基底状態の回転定数は  $A_0=291589$  [292833],  $B_0=5985$  [6065],  $C_0=5852$  [5927] MHz ([ ]内は実験値)、 $s$ -reduced 遠心力歪み定数は  $D_J=0.0087$ [0.0085],  $D_{JK}=0.618$  [0.675],  $d_1=-0.179$  [-0.206] $\times 10^{-3}$ ,  $d_2=-0.181$  [-0.292] $\times 10^{-4}$ ,  $H_{JK}=0.201$ [0.587] $\times 10^{-5}$ ,  $H_{KJ}=0.158$ [0.381] $\times 10^{-3}$  MHz と得られ、回転定数は 1% の誤差で、また、遠心力歪定数も実験値と一致している。他の遠心力歪定数、 $H_J$ ,  $H_K$ ,  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$  は実験的には決まっていないので、ab initio 計算結果を示すのは省略する。

$v_2, v_3$  間のコリオリ結合定数は  $\zeta_{23}=0.1432$  と得られ、以下の計算に用いた。

【解析】図 1 に既に報告している基底状態の  $J=28\text{-}27$  遷移付近のスペクトル線を示す。スペクトルパターンは多くの  $K$ -成分を伴う  $a$ -type で、 $K=4$  以上では  $K$ -分裂は観測されなかった。基底状態より高周波数側、低周波数側に現れるスペクトル線をそれぞれ変角、伸縮振動励起状態における遷移に帰属した。基底状態のスペクトルパターンを平行移動することにより  $v_2=1$  の  $K$  が 3 以上の値を持つ遷移

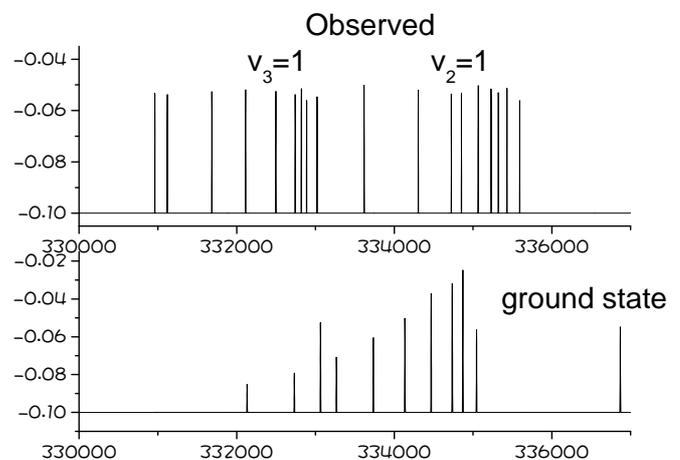


図 1. NaSH  $J=28\text{-}27$  のミリ波吸収スペクトル

は容易に帰属できた。 $K=3$ は3 MHz程の特徴的な分裂をもって観測された。コリオリ相互作用はパラメーター $D, F$ を用い以下の様に表した。[4]

$$\langle v_2, v_3-1 | H_{\text{Cori}} | v_2-1, v_3 \rangle = iDJ_c + F(J_a J_b + J_b J_c)$$

低い $K$ の遷移周波数は、コリオリ相互作用の効果が大きく、状態間のエネルギー差により大きく変化する。2つの振動状態間のエネルギー差( $\Delta E$ )を変化した時の場合のスペクトルパターンを図2に示す。 $\Delta E=61 \text{ cm}^{-1}$ と $\Delta E=116 \text{ cm}^{-1}$ は *ab initio* 計算での予想値(それぞれ調和振動、非調和振動数)だが、パターンを説明できなかった。最終的には $\Delta E=38.4 \text{ cm}^{-1}$ で説明できた。このエネルギー差では $v_2=1$ の $K=2$ 準位のエネルギーが相互作用する $v_3=1$ の $K=3$ より低くなるが、 $\Delta E=45 \text{ cm}^{-1}$ 以上では高くなり、相互作用の様子が大きく変化する。

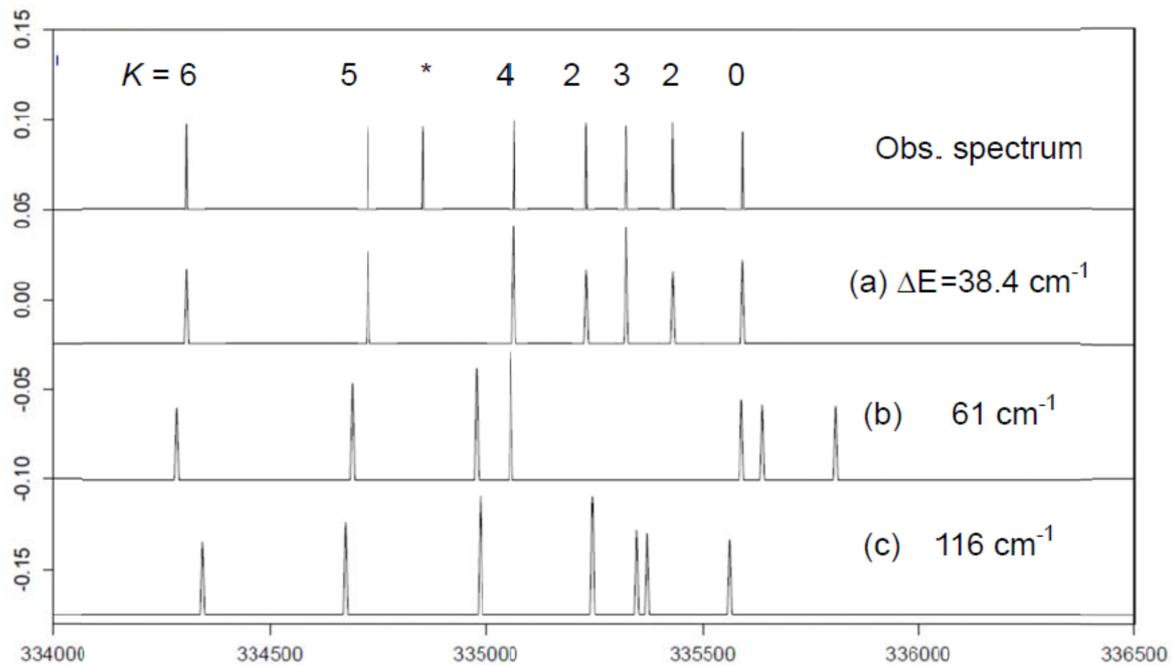


図2.  $v_2=1, v_3=1$ の観測スペクトルとコリオリ相互作用を含んだ計算スペクトル (MHz単位)  $\Delta E$ は $v_2=1$ と $v_3=1$ のエネルギー差 最も高い周波数を与える遷移は図(a)では $K=0$ で、(b)(c)では $K=2$ である。\*は $v_3=1$ の $K=1$

$v_2=1, v_3=1$ での測定した94本のスペクトル線の解析により、回転定数、遠心力歪定数(s-reduced)を決定した。後者では $\mathcal{J}K^b, \mathcal{J}K^c$ の高次の係数が必要で、変角振動における負の非調和性によると思われる。コリオリ結合定数は $D=1900 \text{ MHz}$ に固定し、 $F=-86.2(2.7) \text{ MHz}$ と求められた。得られた回転定数は、理論計算による予想より、72–74 MHz (~1.1%) 大きな値になった(基底状態と同じ傾向)。この度の $v_2$ と $v_3$ 振動数の差 $38 \text{ cm}^{-1}$ は振動の非調和性を考慮した計算値 $116 \text{ cm}^{-1}$ と合っていない。他の計算MP2/6-311++G(3df,2pd)でも $v_2=398 \text{ cm}^{-1}, v_3=320 \text{ cm}^{-1}$ (調和振動数)が報告されていて、差は $78 \text{ cm}^{-1}$ である[3]。

【参考文献】 [1] E. Kagi, K. Kawaguchi et al. *ApJ* **491**, L129 (1997). [2] E. Kagi, K. Kawaguchi, unpublished. [3] M. P. Bucchino, P. M. Sheridan, J. P. Young, M. K. Binns, D. W. Ewing, L. M. Ziurys, *J. Chem. Phys.* **139**, 214307 (2013). [4] T. Tanaka, Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* **33**, 528 (1970).