

(新潟大理\*、九大情報基盤センタ\*\*) 脇川祐介\*、徳江郁雄\*、南部伸孝\*\*

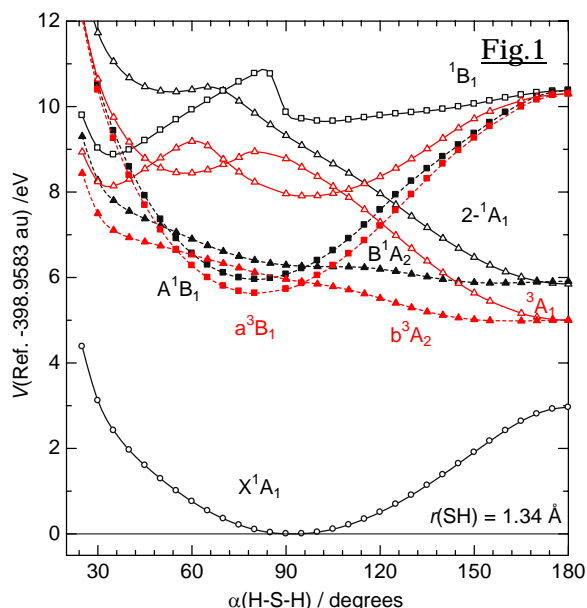
【序】 同位体分離における光解離の役割について、Yung と Miller は零点振動エネルギー (ZPE) モデルを使った提案を1997年に行った [1]。彼らは、励起状態が反発形であることから、同位体種との ZPE の差異により吸収帯の位置がシフトすることにより同位体効果を近似できると結論付けている。一般に大気における光分解反応は吸収帯の最大のところから離れたところで起こり、このモデルによれば ZPE の差異によるバンド位置のちょっとしたエネルギーシフトが重い同位体種の光分解速度を遅らせることとなる。ところがその後の野外観測によって、ZPE モデルによって予想される同位体濃縮効果と観測値が差異を生じていることが判ってきた。

本研究では、大気循環物質として重要な硫黄化合物のうちの1つである硫化水素に注目し、その光解離過程を(特に同位体による差異に注目して)理論的に明らかにするため、励起状態を含めて3次元的なポテンシャルエネルギー曲面 (PES) の精密計算と、それらの PES 上で振動波動関数を数値的に求め、光吸収の理論スペクトルを作成し、波束伝播法による光解離断面積を求めて、 $^{32}\text{S}$ 、 $^{33}\text{S}$ 、 $^{34}\text{S}$ 、 $^{36}\text{S}$  の同位体効果を検討することを目的とする。今回の講演は、その第1段階として、光吸収スペクトルにおける同位体効果について報告する。

【計算手法】 電子状態の計算は aug-cc-pVQZ 基底関数を用い、molpro 2006.1 プログラムを使用して、 $C_s$  対称性のもとで CAS/MRCI により 1 重項の  $A'$  状態を 3 個、 $A''$  状態を 2 個、3 重項の  $A'$  状態を 2 個、 $A''$  状態を 2 個含めた計算によりエネルギーを求め、Davidson の補正を加えた。原子配置は Jacobi 座標 ( $\text{H}\dots\text{H}$  の距離を  $r$ 、 $\text{H}\dots\text{H}$  の中心  $x$  と  $\text{S}$  との距離を  $R$ 、 $\text{S}-x-\text{H}$  の角度を  $\theta$ ) を用い、原子配置を変えて約 6,300 点の計算を行った。これらの計算値を IMLS/Shepard 法により内挿して、1 重項の  $X^1A_1$ 、 $A^1B_1$ 、 $B^1A_2$  状態について 3 次元 PES と  $X \leftrightarrow A$ 、 $X \leftrightarrow B$  遷移に対する 3 次元遷移モーメント曲面 (TMS) を得た。また、スピン軌道相互作用の影響も検討した。

次に、各電子状態の PES について、 $^{32}\text{S}$ 、 $^{34}\text{S}$  の同位体ごとにそれぞれ 60 個の振動波動関数と振動エネルギーを計算して帰属した。最後に、それらの波動関数の重なりから Franck-Condon 因子を、また TMS を含めて Einstein's  $B$  係数を求めて理論吸収スペクトルを合成した。

【結果と考察】 SH の距離を  $1.34 \text{ \AA}$  に固定したときの  $\alpha$  ( $\text{H}-\text{S}-\text{H}$  角) によるエネルギー変化を Fig.1 に示す。第1励起状態  $A^1B_1$  と第2励起状態  $B^1A_2$  は非常に接近しており、 $C_{2v}$  対称性では交差するが、 $C_s$  対称性では avoided-crossing のため、基底状態  $X^1A_1$  の Franck-Condon 領域で conical-intersection している。三重項状態についても同様である。



次に H + SH 解離方向との相関を Fig.2 に示す。X, A 状態は H + SH( $X^2\Pi$ ) に解離することが分かる。S + H<sub>2</sub> 解離方向については紙面の関係で省略する。

右下の Fig.3 に  $r$  を基底状態の平衡距離に固定したときの X, A, B 状態の二次元 PES を示す。太い線は 1 eV、細い線は 0.2 eV 間隔で示している。A 状態は斜めの方向に谷があり、この方向に前期解離を起こすことが、明確に見てとれる。

近紫外領域の光吸収による直接解離過程は  $H_2S(X) + h\nu \rightarrow H_2S(A) \rightarrow H + SH(X^2\Pi)$  であり、3重項状態を経由する場合は  $S(^3P) + H_2$  も可能となる。現時点では A 状態の振動準位の計算が終了していないため、その近くにある B 状態への光吸収スペクトルに現れる同位体効果を検討した。X $\rightarrow$ B 吸収遷移の (000) $\rightarrow$ (000) バンドの回転遷移を H<sub>2</sub><sup>32</sup>S と H<sub>2</sub><sup>34</sup>S で比較したものを Fig.4 に示す。上が <sup>32</sup>S、下が <sup>34</sup>S のスペクトルで天然存在比は考慮せず単に遷移確率を線スペクトルとした。同位体シフトはごくわずかであり、<sup>34</sup>S が 0.04 cm<sup>-1</sup> 低波数側に現れることが分かった。これは X と B 状態の振動構造がほぼ同じことに起因して、ゼロ点エネルギーが相殺されることによる。一方、H + SH に前期解離する A 状態の極小位置付近の PES はもっと緩やかであり、ゼロ点エネルギーが X 状態より小さく同位体効果がより大きく出ることが期待できる。

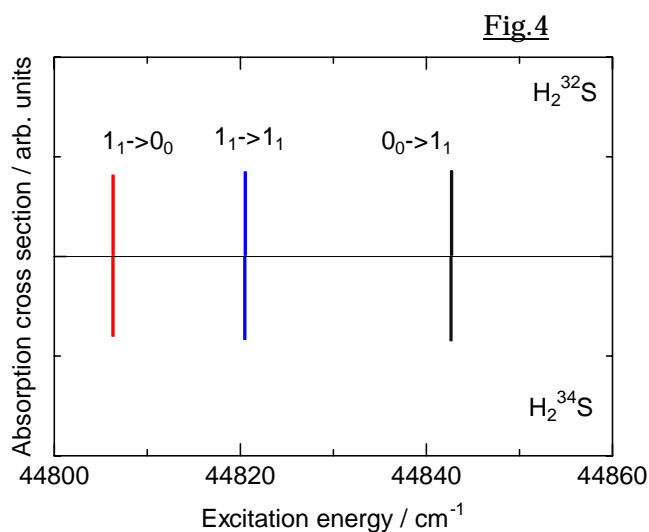
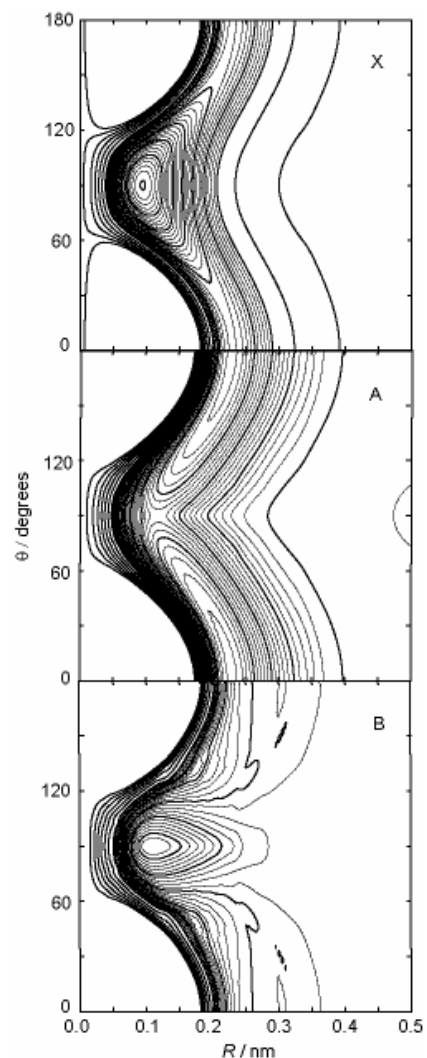
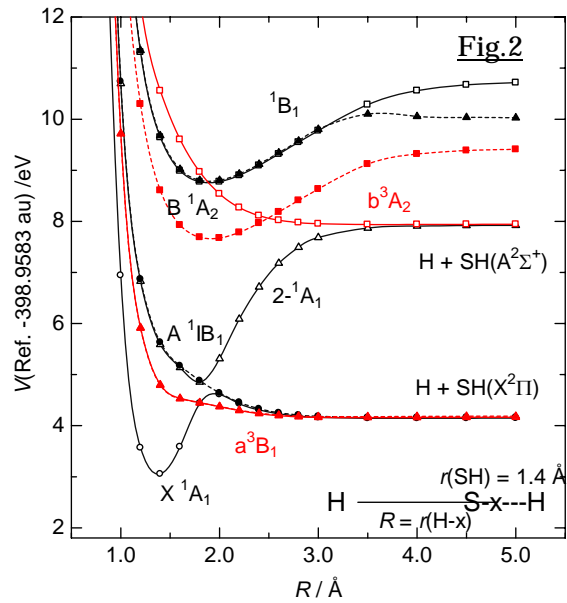


Fig.3

【文献】

[1] Yung and Miller, *Science* **278**, 1778, (1997).