

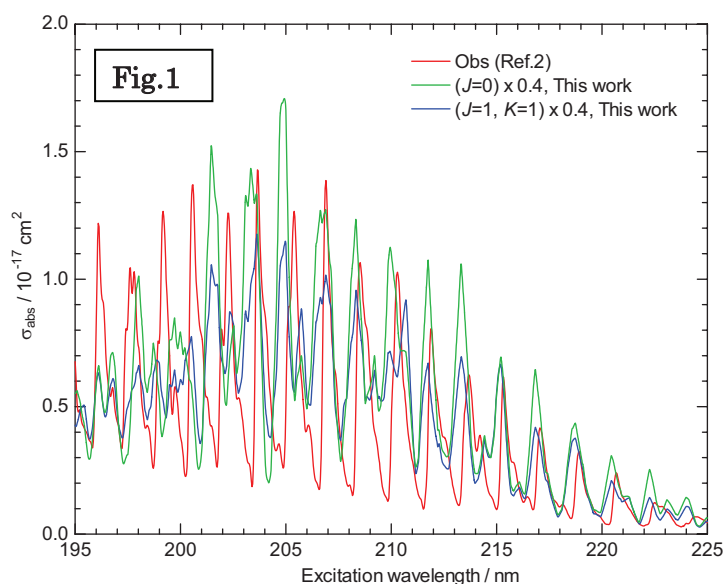
3P003 SO₂(X-C)遷移の光吸収・ケイ光過程

(新潟大理¹、上智大理工²) ○徳江郁雄¹、南部伸孝²

【序】 光励起過程、SO₂(X¹A₁) + hν → SO₂(C¹B₂)、および緩和については、実験的あるいは理論的な研究がいろいろ行われている。C_s対称性のもとでは、C¹B₂(A')状態はD¹A₁(A')状態とavoided-crossingを起こすため、約6000cm⁻¹のバリアーで、SO(X³Σ) + O(³P)に前期解離する。Parsonsら[1]はC状態からのケイ光スペクトルを観測して計算結果と比較している。また最近、Danielacheら[2]は³²SO₂, ³³SO₂, ³⁴SO₂の光励起断面積を190–330 nmで精密に測定している。本研究は量子化学計算から得たX、C状態のポテンシャルエネルギー曲面(PES)と遷移モーメント曲面(TMS)に基づき、波束伝播法によって得られた光励起断面積を実験結果と比較すると共に、Franck–Condon因子と遷移確率から得た理論ケイ光スペクトルを実験データと比較・検討した。

【計算手法】 SO₂(X, C, D)状態のPES, TMSの計算および振動エネルギー計算については既に報告している[3]ので簡単に述べる。C_s対称性のもとでA'に属するSO₂(X, C, D)状態のポテンシャルエネルギーとこれらの間の遷移モーメントを断熱近似のもとに計算し、それぞれを内挿することによりPES, TMSを得た。本研究では波束時間発展法として”read wave packet”法を用い、基底状態の振動波動関数と遷移モーメントの積を初期波束とし、C状態に生成した波束をLanczos法によって時間発展させた。初期波束と時間発展させた波束との積を各時間ステップで数値積分することによって自動相関関数を計算し、自動相関関数をフーリエ変換して光吸収断面積を得た。波束計算は³²S¹⁶O₂ (以後 [266]と略記), ³³S¹⁶O₂ [366], ³⁴S¹⁶O₂ [466], ³⁶S¹⁶O₂ [666], ³²S¹⁸O¹⁶O [286], ³²S¹⁷O¹⁶O [276], ³⁴S¹⁸O¹⁶O [486]の7種の同位体について行い、光励起解離過程の同位体効果に現れる”Mass dependent law”[4]について検討した。

【結果と考察】 ³²S¹⁶O₂(X→C)励起による光吸収断面積の195–225 nmにおける測定値(赤)と計算値(緑、青)をFig.1に比較して示す。計算値は一律0.4倍にしている。全角運動量がJ = 0とJ = 1(K = 1)の系について計算したが、いずれの同位体においてもJ = 0の方がJ = 1(K = 1)より大きい断面積となっている。これは195 nmから長波長では前期解離が起きていることによる。一方、195 nmより短波長では直接解離となるので、167–195 nmの範囲ではこのような差



は小さい。実験値との比較では205 nmより長波長では吸収のピーク位置がだいたい一致しているが、205 nmから短波長側では波長と強度分布のずれが大きくなっている。これは、PESが前期解離のバリアー付近で実態からずれてきていることを示している。

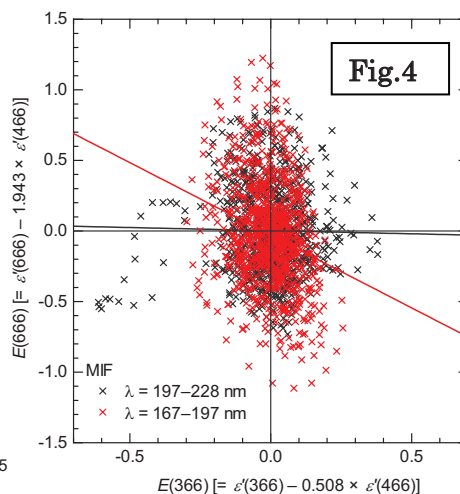
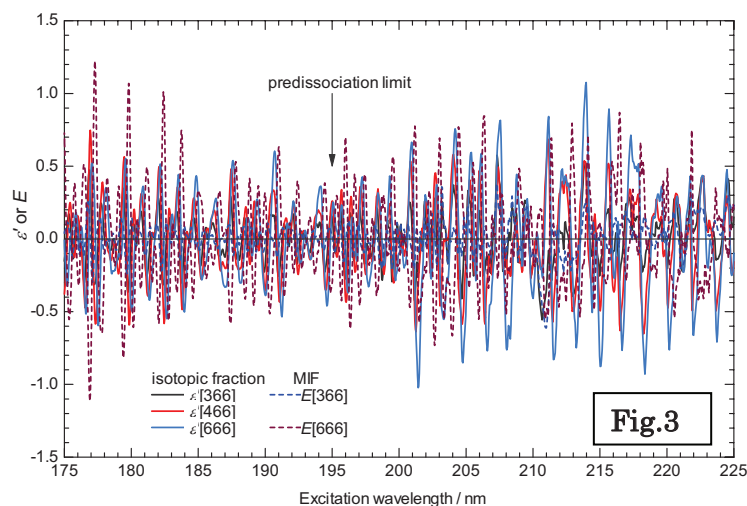
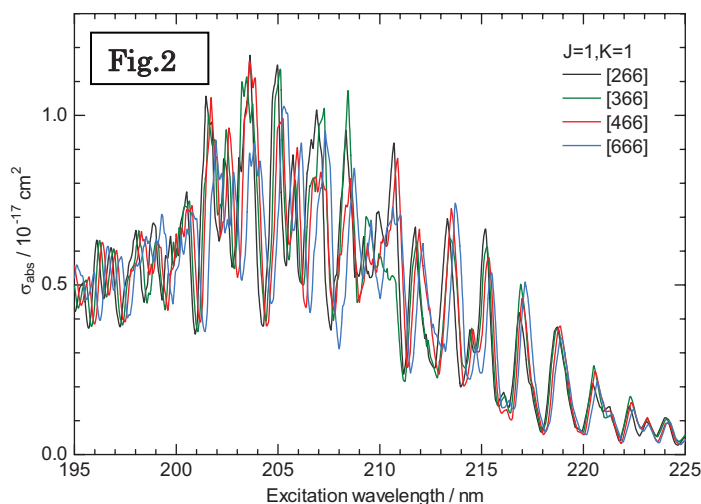
次に[266], [366], [466], [666]の $J = 1, K = 1$ における光励起断面積をFig.2に示す。実験結果については図を示していないが、同位体間の傾向は良い一致を示している。光吸収における同位体効果を詳しく見るため、次式で定義されるisotopic fraction定数(ϵ')を用いる。

$$\epsilon'(\lambda)_{\text{isotope}} = \ln[\sigma(\lambda)_{\text{isotope}}/\sigma(\lambda)_{266}]$$

ここで、 $\sigma(\lambda)_{266}$, $\sigma(\lambda)_{\text{isotope}}$ は $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, 任意の同位体種の断面積である。さら

に、 $\epsilon'(\lambda)_{366}$, $\epsilon'(\lambda)_{466}$, $\epsilon'(\lambda)_{666}$ から次のmass-independent fraction定数(MIF)を得る。

$$E(\lambda)_{366} = \epsilon'(\lambda)_{366} - 0.508\epsilon'(\lambda)_{466}, \quad E(\lambda)_{666} = \epsilon'(\lambda)_{666} - 1.943\epsilon'(\lambda)_{466}$$



[366], [466], [666]のisotopic fraction定数と、MIFの波長依存性をFig.3に示す。また $E(366)$, $E(666)$ による二同位体プロットをFig.4に示す。[276], [286], [486]についての同位体効果は煩雑になるので省略した。Fig.3から $\text{SO}_2(\text{X} \rightarrow \text{C})$ 励起過程においては、光吸収断面積に大きな同位体効果が現れること、また同位体効果は波長による変動が大きいことが解る。また、Fig.4のプロットでは、前期解離過程(\times , $\lambda = 195\text{--}228$ nm)および直接解離過程(\times , $\lambda = 175\text{--}195$ nm)について、直線回帰により相関をみたところ、どちらも事実上相関が無いことが解った。これは $\text{SO}_2(\text{X} \rightarrow \text{C})$ の励起において、Mass dependent lawが成り立っていることを示唆する。

一方、 $\text{SO}_2(\text{C} \rightarrow \text{X})$ ケイ光過程については、紙面が尽きたので、ポスター発表で述べる。

【文献】

- [1] B. Parsons *et al.*, Chem. Phys. Letters **320**, 499 (2000).
- [2] S. O. Danielache *et al.*, J. Geophys. Res. **113**, D17314 (2008).
- [3] 徳江、南部、第24回化学反応討論会、(札幌、2007) 1P14.
- [4] Y. L. Yung and E. Miller, Science **278**, 1778 (1997).