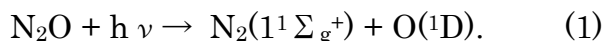


1P106 亜酸化窒素の光分解反応による同位体濃縮現象の理論的評価
(上智大院理工) ○遠藤多慶人、南部伸孝

[序] 亜酸化窒素 (N_2O) は温室効果ガスの一つであり、成層圏における酸化反応の触媒となり、オゾン層破壊の要因の一つとなっている。一方、大気中 (成層圏) の亜酸化窒素は、その 90% が (1) 式に示される光解離反応により分解される。



この反応は 182nm 付近に中心を持つ幅の広い吸収ピークに対応する最初の電子吸収帯の低エネルギー側で起こる。厳密には、酸素分子が紫外光吸収する Shumann-Runge 帯とオゾン分子が紫外光を吸収する Hartley 帯の狭間に存在する大気における「紫外の窓」(197~214nm) 領域の光により光分解を起こす。

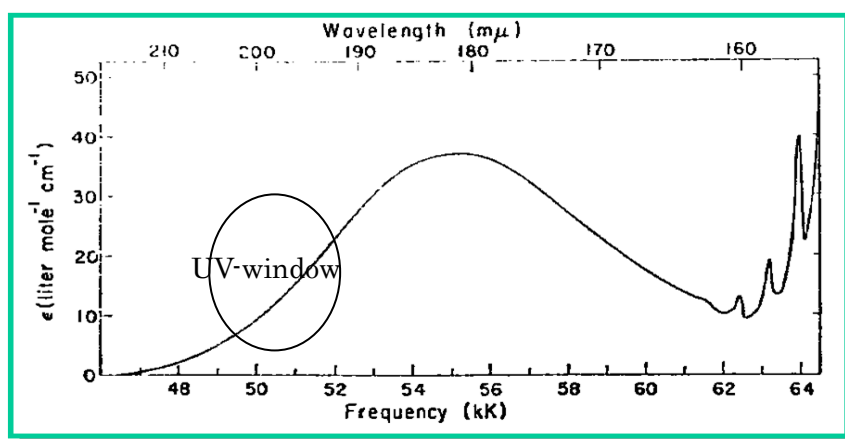


図 1 N_2O の吸収スペクトル

1997 年に Yung と Miller は零点振動エネルギー (ZPE) モデルを提案した。[Yung and Miller, *Science*, **278**, 1778 (1997)] このモデルは同位体分離における光解離の役割について、我々の理解を修正する提案となった。このモデルの特徴は、同位体種との入れ替えに伴う ZPE の差異により吸収帯の位置がシフトするというものである。ZPE モデルは同位体の入れ替えに対してポテンシャルエネルギー曲面は不変である (Born-Oppenheimer 近似) ことと、励起状態が反発形であることから垂直励起エネルギーが ZPE の差異により依存し、光解離過程の同位体効果を近似できると結論付けている。しかしながら、その後の実験によると、ZPE モデルによって予想される同位体濃縮効果と 2 倍以上の差が生じていることが最新の実験研究で判明している。

[von Hessberg et al., *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **4**, 2333 (2004)]

【理論計算】

本研究では、7 つの亜酸化窒素同位体である $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ (略して“446”), 456, 546, 448, 447, 556, 458 の光吸収断面積を理論的に決定するために以下の理論計算を行った。基底関数に cc-pVTZ を用い、多配置参照配置間相互作用(MRCI)計算を行い、三つの電子状態 A' と二つの電子状態 A'' に対するポテンシャルエネルギーを求めた。

さらに、基底状態 ($1^1A'$) から各電子状態に励起する時の遷移双極子モーメント関数 $\mu(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \theta)$ を計算した。得られたポテンシャルエネルギーデータと遷移双極子モーメントデータを石田らが開発した IMSL/Shepard 内挿法 [Ishida, Schatz, Chem. Phys. Lett. 314 (1999) 369] によりデータを内挿し、 N_2O のポテンシャルエネルギー曲面を決定した。決定した $1^1A'$ 状態のポテンシャル曲面上で振動計算を行い振動準位エネルギーを求め、遷移双極子モーメントから初期波束を決定した。 N_2O 各同位体に対する吸収スペクトルを得られた初期波束の時間発展法により決定した。最後に、446 同位体に対する各同位体の吸収強度との比をとり、同位体分別係数 ε を理論的に求めた。

【結果】

本研究では、7つの亜酸化窒素同位体である $^{14}N^{14}N^{16}O$ (略して“446”), 456, 546, 448, 447, 556, 458 の光吸収断面積を理論的に決定した。特に、これまで考慮されていない 4 つの電子励起状態 ($2^1A'$, $3^1A'$, $1^1A''$, $2^1A''$) を考慮に入れ、第一原理計算により求めた。その結果によると、190nm 付近を境に短波長側で同位体分別係数 ε が負の値を示した。これより、紫外線の窓が無くとも同位体濃縮が起きる可能性が見出された (図 1 を参照)。詳細は、発表にて議論する

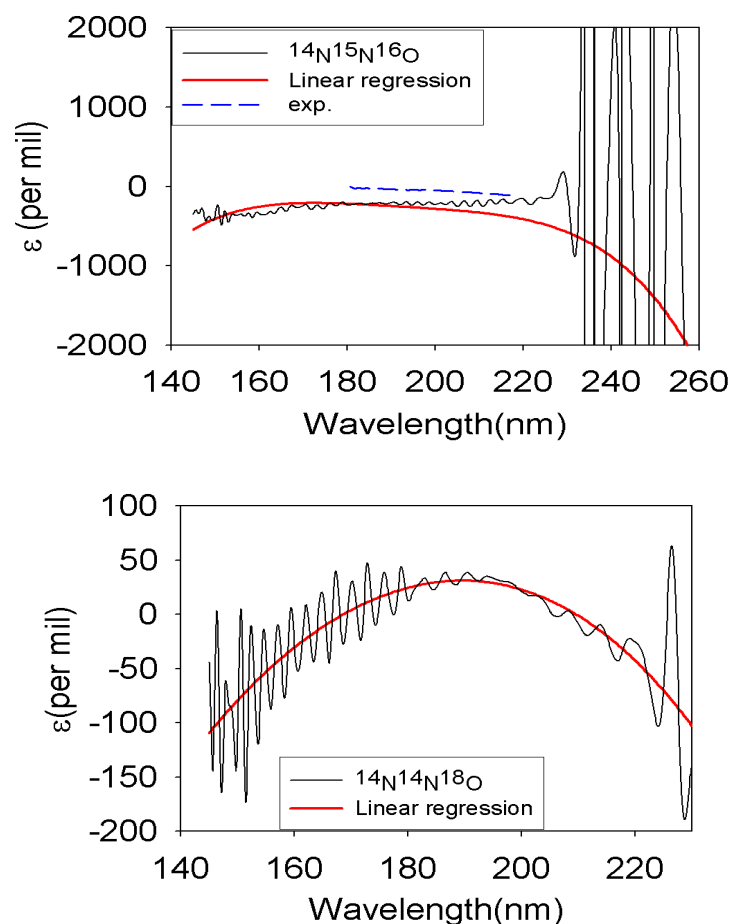


図 1 N_2O の理論分別係数 ε