

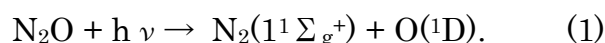
## 2P109

### 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) ○遠藤 多慶人、南部伸孝

[序]

亜酸化窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) 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 ( $\text{O}_2$ ) が紫外光を吸収する 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。

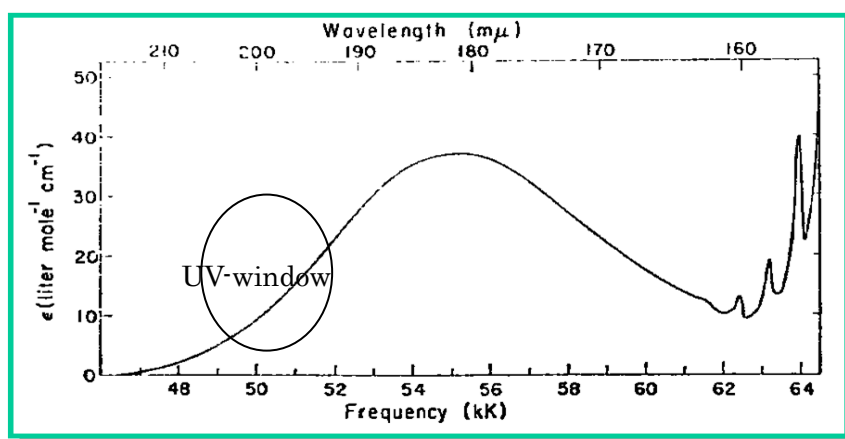


図1  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 、 $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  濃縮定数

本研究では量子論に基づき  $\text{N}_2\text{O}$  のポテンシャルエネルギー曲面の決定、 $\text{N}_2\text{O}$  同位体種の振動計算、遷移双極子モーメントの計算を行い、 $\text{N}_2\text{O}$  の同位体濃縮に関する新たな知見を得ることを目的とする。特に、紫外の窓以外の領域での濃縮を研究する。

【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、 $\text{N}_2\text{O}$  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  $\epsilon$  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 (図 2、図 3 参照)。温度は  $T=283K$  に設定した。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濃縮定数  $\epsilon$  が負の値を示した。これより紫外線の窓がなくとも同位体濃縮が起きる可能性が見出された。

次に 456 と 546 の等質量である同位体種の結果に注目する。本研究の結果

からわかることは 546 の同位体濃縮定数値が、456 の値の半分以下になったことである。546 の方が小さくなった理由としては、外側に重い窒素原子があることで、解離が促進され、自己相関関数  $A(t)$  が小さくなったためだと考えられる。

次に紫外の窓領域 (197~214nm) における濃縮値に注目する。図 2、図 3 を見てわかるように各同位体とも長波長側で大きな濃縮値を示した。今回は振動準位に対してボルツマン分布を仮定して振動励起状態まで考慮した ( $J_0$ ,  $J_1$  状態: 各 7 つのエネルギー分を基に計算)。

一方で、本研究による同位体濃縮定数値の order は  $^{14}N^{15}N^{18}O > ^{15}N^{15}N^{16}O > ^{14}N^{15}N^{16}O > ^{14}N^{14}N^{18}O > ^{15}N^{14}N^{16}O > ^{14}N^{14}N^{17}O$  という結果となった。これは実験値をうまく再現している結果となっている。今後は大気循環サイクルに  $N_2O$  の分布データを入れて大気循環シミュレーションを行っていく予定である。

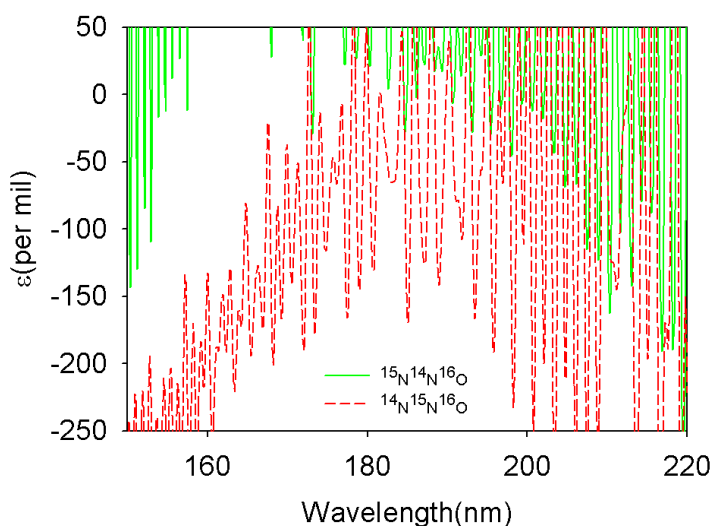


図 2  $^{14}N^{15}N^{16}O$ 、 $^{15}N^{14}N^{16}O$  濃縮定数

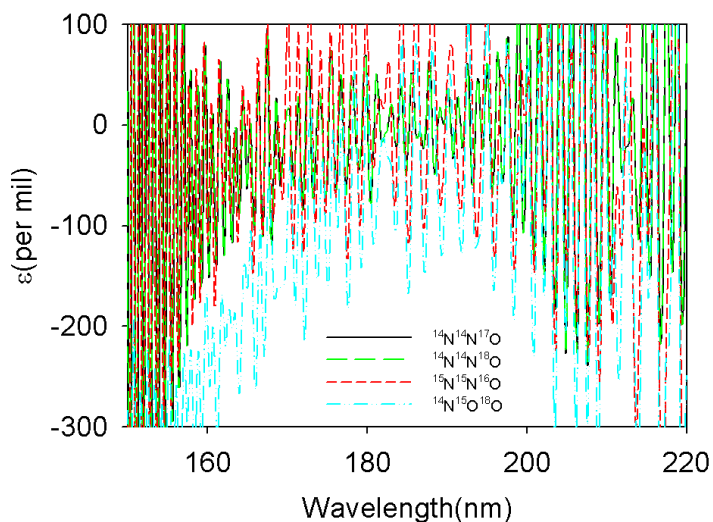


図 3 447、448、556、458 濃縮定数