

S₂O の理論電子スペクトル

(新潟大理*、上智大理工**) 徳江郁雄*、南部伸孝**

Theoretical Electronic Spectra of S₂O Based on the Global Potential Energy Surfaces

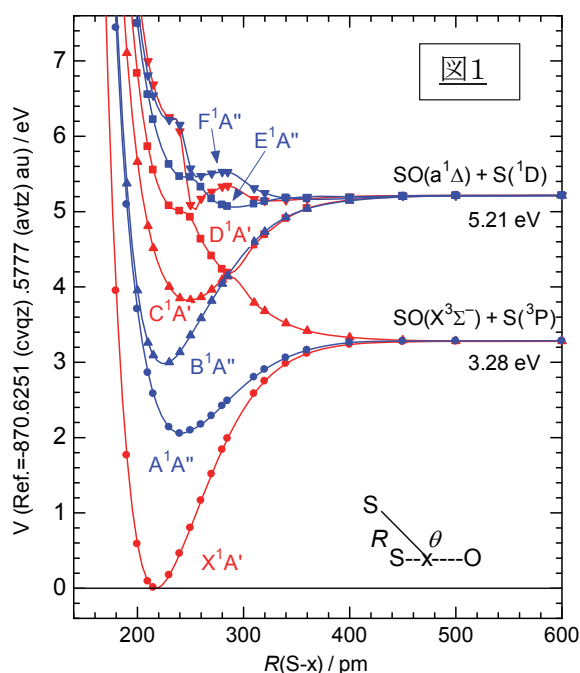
(Niigata U. and Sophia U.) Ikuo Tokue and Shinkoh Nanbu

【序】 S₂Oは簡単な分子であるが、実験的にも理論的にも困難なためか、電子スペクトルの研究は余り多くはない。我々は大気環境における硫黄化合物の同位体効果を明らかにするため、一連の硫黄化合物(H₂S, SO, OCS, SO₂)の光励起や光解離の研究を行っており、本研究ではS₂Oの光励起解離を対象として、ポテンシャルエネルギーと遷移モーメントの大域的な計算を行い、次に各電子状態における振動波動関数を数値的に求め、光電子励起による振動量子波束の時間発展を計算して光吸収電子スペクトルを得て、他の計算や実験データと比較・検討した。

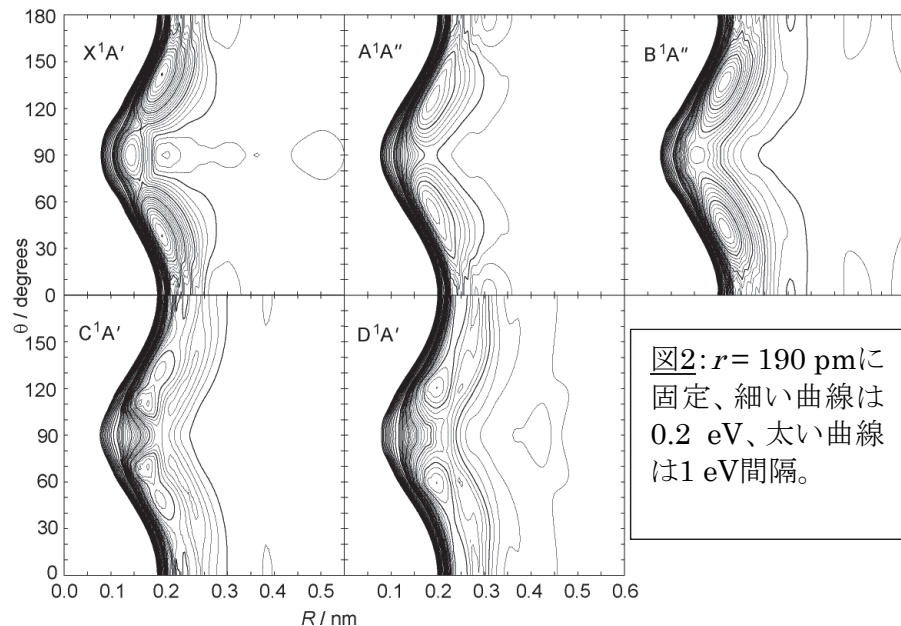
【計算手法】 ポテンシャルエネルギーと遷移モーメントの計算は、Molpro2006.2プログラムを用い、基底関数cc-pVQZ、C_s対称性のもとで、MRCISD法によりA' 4個とA'' 4個を含めて行った。Jacobi座標(R, r, θ) (rはSS距離、RはOとSSの重心(g)との距離、θは∠O-g-S)を用い、3600点の配置で計算を行い、Davidsonの補正を加えて得られた計算値を内挿して、 \tilde{X}^1A' , \tilde{A}^1A'' , \tilde{B}^1A'' , \tilde{C}^1A' , \tilde{D}^1A' , \tilde{E}^1A'' , \tilde{F}^1A'' , \tilde{G}^1A' 状態のポテンシャルエネルギー曲面(PES)と、それらの状態間の遷移モーメント曲面(TMS)を得た。次に、これらのPES上で、全角運動量J = 0の振動波動関数を数値的に解いて、それぞれ220個のエネルギーを決定し帰属した。さらに、これらの振動波動関数と遷移モーメントを用いて、基底状態からの遷移確率を求めた。一方、基底状態の振動波動関数と遷移モーメントから光励起による電子励起状態上に初期波束を作り、そこで時間発展した波束との自己相関関数のフーリエ変換から光励起スペクトルを得るとともに、波束の解析を行って解離過程を調べた。

【結果と考察】 S₂OとSO + Sの相関曲線を図1に示す。ここでは、r(SO)=148 pm、∠(S-x-O)=130°に固定している。 \tilde{C} 状態は \tilde{D} 状態とR(S-x) = 286 pmで非交差を起こしており、さらに \tilde{D} 状態は250 pmで \tilde{G} と非交差を起こしている。

次に2次元 PES を図2に示す。 \tilde{X} 状態の平衡位置はR = 209 nm、θ = 38°(および142°)にある。次に \tilde{A} と \tilde{B} のGlobal minimum はほぼ基底状態のFC領域にあるが、いずれもθ = 90°(つまりC_{2v}対称)にlocal minimum(\tilde{A} では+1.0 eV、 \tilde{B} では+0.73 eV)が存在する。 \tilde{C} のGlobal minimumはR = 175 pm、r = 207 pm、θ = 67°にあることが解った。しかし、Hanら[1]の理論計算ではこの極小について触れていない。我々の計算ではFC領域はlocal minimum(+0.25 eV)で、R = 210 pm、r = 218 pm、θ = 42.5°に極小がある。これはHanらの結果やMüllerらの実験



値[2]と良く一致している。図1で述べたように、 \tilde{C} と \tilde{D} は円錐交差を起こしており、図2では $\theta = 60-75^\circ$ の $R = 200-220$ nm付近にある。基底状態からのTMSについては、ここでは省略する。基準振動数については、 \tilde{X} 状態の $\nu_1(\text{SO str.}) = 1141$ 、 $\nu_2(\text{SS str.}) = 682$ 、 $\nu_3(\text{bend}) = 396$



cm^{-1} であり、実測値[3]と良い一致を示す。 \tilde{A} の計算値はそれぞれ、1034, 444, 235 cm^{-1} であり、実測値と比べると、 ν_2 が10%ほど大きく、 ν_3 が10%ほど小さい。 \tilde{B} の計算値はそれぞれ、863, 614, 343 cm^{-1} であるが、文献値が見つからない。

量子波束の時間発展から得られた \tilde{X} 状態の振動基底準位からの光励起スペクトルを図3に示す。

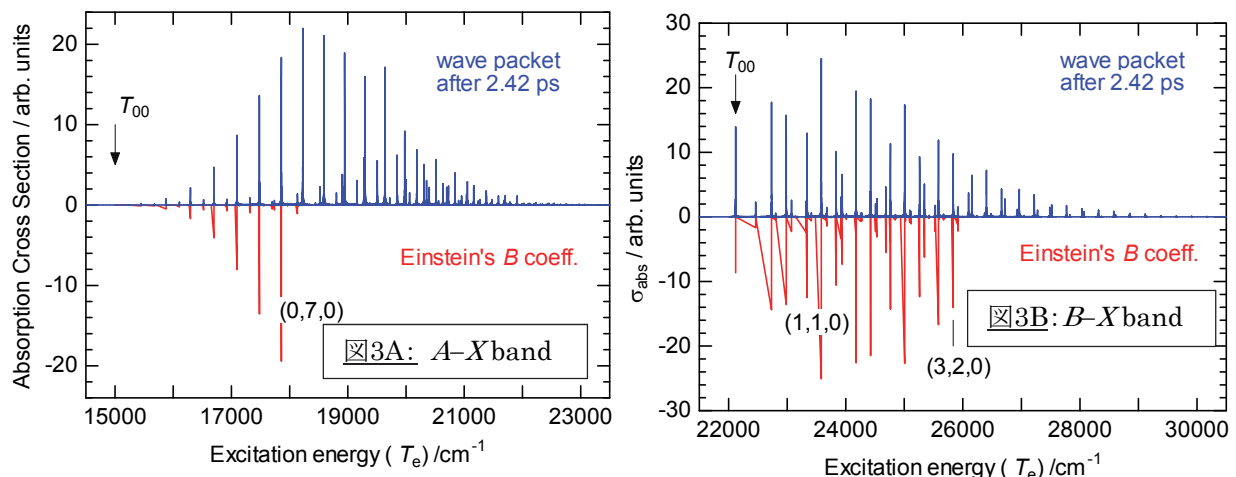


図3Cの帰属から得られる \tilde{C} 状態の振動数は $\nu_1 = 1068$ 、 $\nu_2 = 343$ cm^{-1} である。

【まとめ】 基準振動の比較から、 \tilde{X} 、 \tilde{A} 、 \tilde{B} のPESはほぼ満足できる精度が得られていると判断できるが、 \tilde{C} については ν_2 が文献値より12-14%小さく、FC領域のPESに改良の余地があると判断される。また、今後は \tilde{D} との非断熱結合を考慮する必要がある。

【引用文献】

- [1] H. Han et.al., J. Chem. Phys. 128, 184312 (2008). [2] T. Müller et.al., J. Chem. Phys. 111, 5038 (1999). [3] D. J. Clouthier, J. Mol. Spec. 124, 179 (1987).

