

三酸化硫黄の光化学反応メカニズム解明および

硫黄同位体濃縮現象に関する理論的研究

(上智大理工¹, 新潟大・理², 所属なし³) ○鈴木 智也¹, Sebastian Danielache¹,
池田 久美子¹, 徳江 郁雄², 石田 俊正³, 南部 伸孝¹

Theoretical study of sulfur trioxide photochemical reaction
and sulfur isotope fractionation

(Sophia Univ.¹, Niigata Univ.², Individual³) ○T. Suzuki, S. O. Danielache, K.
Ikeda, I. Tokue, T. Ishida, S. Nanbu

【序】硫黄同位体含有化合物の光解離反応において質量非依存同位体分別現象 (Non Mass Dependent fractionation: NMD) が起こり得る。約 25 億年前の還元大気において発生した NMD は堆積物中に保存されている。NMD 発生メカニズムを解明することにより古代大気組成に関する知見を得られることが期待されている。図 1 に Kasting らにより提唱された還元大気における硫黄含有化合物の化学反応サイクルを示す[1]。これまで、UV 領域において二酸化硫黄や一酸化硫黄の光解離反応により NMD が発生し得ることが示されている。この過程において非断熱遷移現象が重要な役割を果たすとされている。三酸化硫黄 (SO_3) の光解離反応においても NMD が発生する可能性がある。 SO_3 は非常に活性が高く、実験が困難であるため光解離反応メカニズムの解明は十分に行われていない[2]。そのため、本研究では SO_3 について非断熱遷移現象を考慮に入れた半古典分子動力学計算を行い、光解離反応メカニズムの解明を行う。

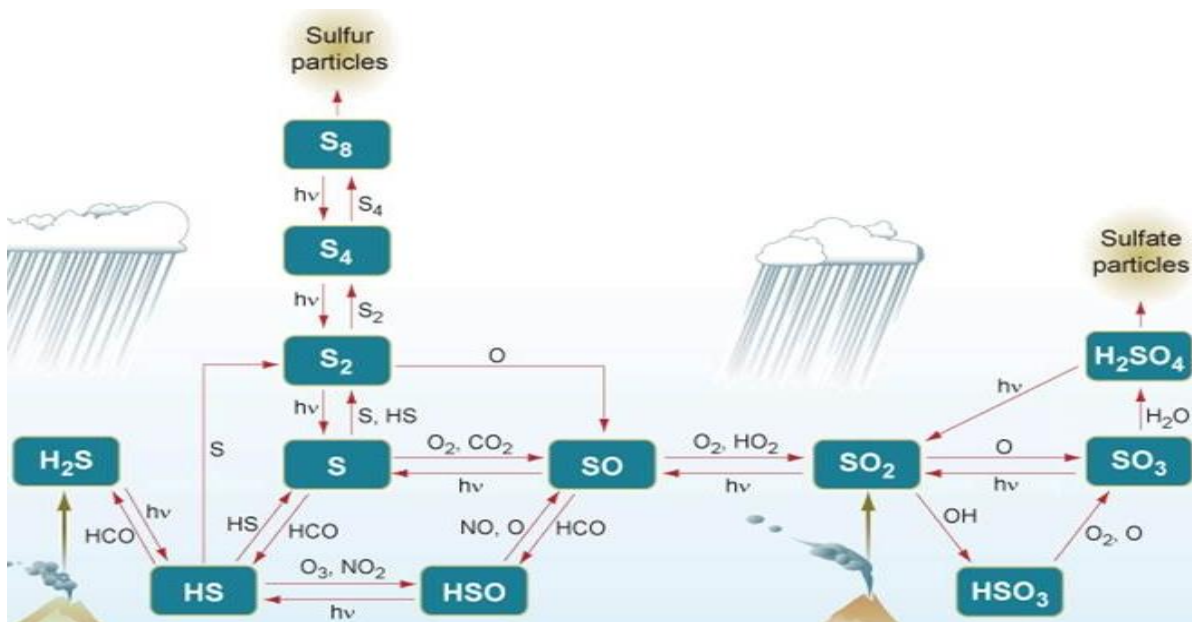


図 1. Kasting らによって提唱された還元大気における硫黄化学反応サイクル

【計算手法】 Zhu-Nakamura 公式に基づき Trajectory Surface Hopping 法 (ZN-TSH 法) により励起状態半古典分子動力学計算を行った。この手法では、まず電子状態を量子力学に基づき計算することで原子核に働く力を求める。次に速度ベレル法により古典軌道の時間発展を行う。電子状態が近接する場合には非断熱遷移の可能性があるため、ZN-TSH 法を用いて各ステップで非断熱遷移の判定を行う。初期座標と初期運動量は、ウィグナー分布を仮定し乱数を用いて決定した。電子状態の計算には CASSCF(12o,16e)法を使用し、基底関数には Dunning らの aug-cc-pVDZ を用いた。

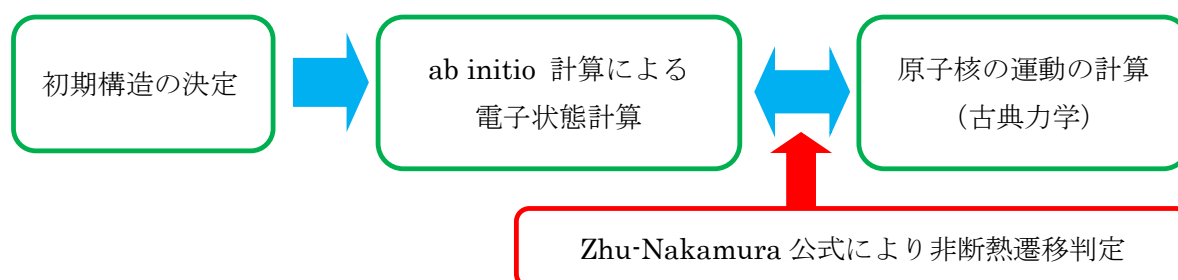


図 2. 非断熱遷移現象を考慮に入れた半古典分子動力学法の概略図

【結果と考察】 S_2 状態へ光励起後、励起状態半古典分子動力学計算を行った。25 フェムト秒まで計算を行った時の典型的な古典軌道におけるポテンシャルエネルギーの変化を図 3 に示す。時間経過に沿って分子の構造を解析したところ、初期構造において硫黄原子を中心とした平面正三角形構造だった SO_3 は、硫黄原子を中心とした三角錐構造となった。その後、S-O 結合のうち一つの結合長が徐々に長くなり SO_2+O への解離が観察された。図 4 に初期構造と 25 フェムト秒における SO_3 の構造を示す。今後、数多くの古典軌道計算を行うことで、二つある解離チャンネル $SO+O_2$ および SO_2+O の比を見積もるとともに、凍結ガウス波束発展法により吸収スペクトルを見積もる予定である。

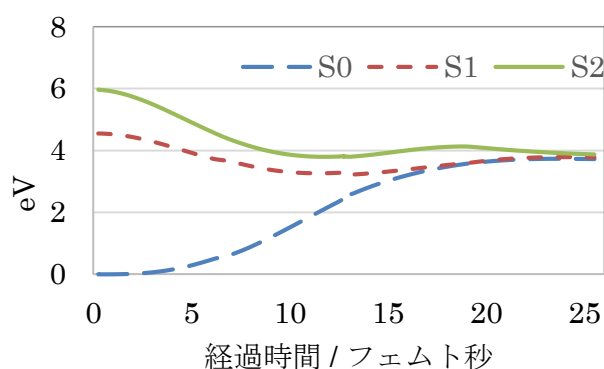


図 3. ポテンシャルエネルギーの時間変化

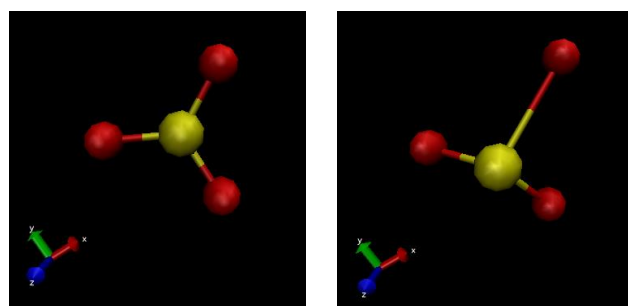


図 4. SO_3 の構造
(左：初期構造 右：25 フェムト秒)

【参考文献】

- [1] J. F. Kasting, *SCIENCE*, **293**, 819-820 (2001)
- [2] M. A. Thelen, J. R. Huber, *Chem. phys. lett.* **236**, 558-563 (1995)