

硝酸の光解離過程に関する *ab initio* 分子動力学計算

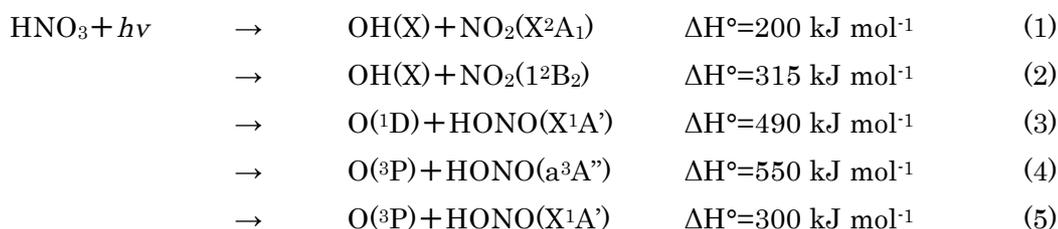
(上智大院理工)高島壮大、○山戸奈々、佐賀祐哉、南部伸孝

Theoretical research of the photodissociation process of nitric acid
using *ab initio* molecular dynamics approach

(Sophia Univ.) Sodai Takashima, ○Nana Yamato, Yuya Saga, Shinkoh Nanbu

【序】

硝酸分子の光解離過程は、大気化学におけるこの分子の重要性が大きいため、その詳細を確かめるための研究が多くなされてきた。これまでに判明している解離過程は以下の5つである。



硝酸の光解離過程の中でも $S_1 \leftarrow S_0(n\pi^*, 260 \text{ nm 付近})$ 、及び $S_3 \leftarrow S_0(\pi\pi^*, 200 \text{ nm 付近})$ 遷移についてはこれまでも多くの実験がなされている。その中でも3人が以下のように報告している。Jolly は、レーザー光分解と共鳴吸収を組み合わせた、直接的に OH 分子の量子収率を求められる手法により実験し、励起光波長 222 nm での OH 分子量子収率は、 $\phi(\text{OH}) = 0.89 \pm 0.08$ であったと報告している*1。

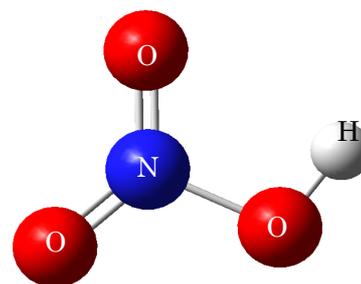


図 1 硝酸の構造

一方 Myer は PTS (photofragment translational energy spectroscopy) を適用して、励起光波長が 193 nm の場合での HNO_3 の光解離を調べた*2。この波長帯においては S_3 への励起が引き起こされるが、この場合においては $\text{O} + \text{HONO}$ の解離が主であり、酸素原子について $\phi[\text{O}(1D)] = 0.54 \pm 0.04$ 、 $\phi[\text{O}(3P)] = 0.13 \pm 0.04$ 、酸素原子の合計量子収率は 0.67 ± 0.04 であり、また OH 分子については $\phi(\text{OH}) = 0.33 \pm 0.04$ であると報告された。これまでに分かっている特筆すべきダイナミクスは、 S_1 に励起した際に HNO_3 分子が解離する際に、図 1 のような全分子が同一平面上に乗った平面構造から、N 原子が上部にあるピラミッド構造に変化したのちに N-O 単結合が切れて $\text{OH} + \text{NO}_2$ に解離すると報告されていることが挙げられる。

また理論の計算においては Nonella らが 2 次元 PESs (potential energy surfaces) を計算し、ここでの波束ダイナミクスを行うことで報告している。ここでは二つの次元として、OH 解離に対応する距離 $r(\text{N}-\text{O})$ と、より解離しやすいと考えられている trans 位の酸素解離に対応する距離 $r(\text{N}=\text{O})$ の自由度を選択している。 S_1 へ波束を励起させた場合、最終的に $\text{OH} + \text{NO}_2$ を生成する。 S_3 への励起では、フランクコンドン領域付近の波束が途中で 2 つにわかれ、約 60 % が $\text{O} + \text{HONO}$ を、約 40 % が $\text{OH} + \text{NO}_2$ を生成する過程に入ると報告されている。ただし、先述のように S_1 励

起の際にはピラミッド構造を取ることが報告されているため、この2自由度で得られた結果が確かなものとは言い難い。このことから、理論計算においても全自由度を取り込んだ非断熱分子動力学シミュレーションが望まれる。また、 S_1 、 S_3 への励起については実験結果が豊富にあるが、 S_2 へ励起した結果についての報告はこれまでにない。そこで今回は S_1 、 S_2 、 S_3 に励起した硝酸の挙動を、全自由度を考慮した非断熱分子動力学計算を用いて追っていくことにした。

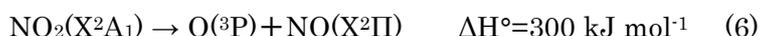
【計算方法】

4つの一重項状態(S_0 、 S_1 、 S_2 、 S_3)を考慮に入れ、朱-中村公式に基づく古典軌道ホップ法を用いた励起状態 *ab initio* 分子動力学法を行った。まず基底状態における構造最適化、調和振動子解析を行い、得られたゼロ点振動波動関数を満足するような初期構造・初期運動量を決定し、Frank-Condon 原理に従って各電子励起状態へ状態に垂直励起させた。そして、その構造での電子状態計算により、ポテンシャルエネルギーとその勾配を求め、速度ベルレ法によって原子核を古典的に時間発展させた。電子状態計算は CASSCF 法を用い、タイムステップは 0.10 fs とした。二つの電子状態が近接した際には、朱-中村公式を用いて遷移確率を計算したのち、乱数を用いて遷移の有無を判定した。

【結果と考察】

下の表 1 に結果をまとめた。先に示した量子収率と比較するためにそれぞれについて量子収率の値を示す。 S_1 へ励起させたときは全 31 古典軌道のうち、30 軌道で N-O 結合が切れて OH+NO₂ を生成し、残る 1 つのみがさらに解離して OH+O+NO を生成した。その結果 S_1 へ励起の際の量子収率は $\phi(\text{OH})=1.00$ 、 $\phi(\text{O})=0.03$ となった。これは Jolly の先行結果とよく一致している。

ここで $\phi(\text{OH})+\phi(\text{O})$ が 1 を超えているのは、過程(1)で NO₂が二次解離を起こして OH+O+NO を生成するためである。二次解離は次の(6)式ようになる。



S_3 への励起では全 53 古典軌道のうち、14 軌道で OH+NO₂ を生成し、36 軌道で N=O 結合が切れて O+HONO を生成し、残る 3 つが OH+O+NO を生成した。その結果 S_3 へ励起の際の量子収率は $\phi(\text{OH})=0.32$ 、 $\phi(\text{O})=0.74$ となった。 $\phi(\text{OH})$ は Myer の理論計算とよく一致しているが、 $\phi(\text{O})$ は先行結果よりわずかに大きい値になった。また、新しい試みである S_2 への励起では全 19 古典軌道のうち、7 軌道で OH+NO₂、6 軌道で O+HONO、6 軌道で OH+O+NO を生成し、3 つの過程ともほぼ同数で生成した。その結果 S_2 へ励起の際の量子収率は $\phi(\text{OH})=0.68$ 、 $\phi(\text{O})=0.63$ となった。 S_2 へ励起では OH+O+NO の生成割合が多いのが特徴的である。

表 1 解離生成物の割合 (古典軌道数で表示)

	OH+NO ₂	O+HONO	OH+O+NO	計
S_1	30	0	1	31
S_2	7	6	6	19
S_3	14	36	3	53

【参考文献】

1. G.S.Jolly et al., J.Chem.Phys.84(1986)6662
2. T.L.Myers et al., J.Chem.Phys.107(1997)5361
3. M.Nonella, H.U.Suter, Robert Huber, *Chem. Phys. Lett.*, 487(2010)28-31
4. J.Robert Huber, *Chem. Phys. Lett.*, 5(2004)1663-1669