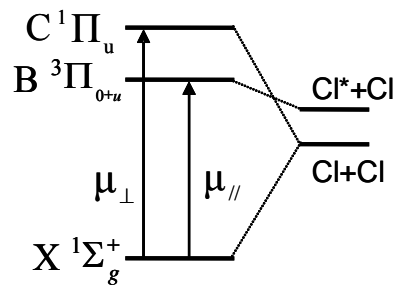
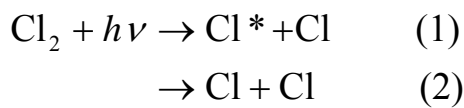


氷表面における塩素分子の光分解反応

(慶大理工) 岩松 望、藪下 聡

[序] 南極上空に発生する極域成層圏雲(PSC: polar stratospheric cloud. 主に氷の微粒子などからなる雲)の表面に吸着した様々な大気分子は、気相中とは異なる化学反応を起こす。最近の報告によると、この PSC 表面上での反応がオゾンホール生成に多大な影響を及ぼすとされている。例えば、PSC 表面上での反応の一例として、塩素分子の光解離反応が挙げられ、

図1 気相中 Cl₂ の相関図

この解離生成物として、基底状態の Cl(²P_{3/2}) の他にスピン軌道 (SO) 励起状態である Cl* (²P_{1/2}) が生成する。特に (1) の反応の分岐比は、気相中において 300 ~ 380nm の波長では 1% 以下にすぎないが (図 1)、PSC 上では、300 ~ 400nm において波長依存性が小さく、20% 以上にもなることが報告されている。¹⁾ この原因として、気相中ではスピン禁制により基底状態 (X¹Σ_g⁺) から Cl* に相関する B 状態 (³Π_{0+u}) への非常に弱い遷移強度が、PSC 表面上では水の静電的影響で大きくなる可能性が考えられる。また、C 状態 (¹Π_u) への遷移後、Cl* に相関する電子状態へ非断熱遷移を起こすことにより、Cl* が生成する可能性もある。本研究では、氷表面における Cl* の生成メカニズムの検討を、氷モデルとして水分子を用いた量子化学計算により行った。

[計算方法]

Gaussian98 で水分子と Cl₂ の錯体および水 2 量体と Cl₂ の錯体の合計 5 種類の構造について MP2 法で最適化を行い、安定化エネルギーを求めた。SO 相互作用を含めた CI 計算は、COLUMBUS を用いて励起エネルギーと遷移モーメントの計算を行い、さらに解離性のポテンシャル曲線を求めた。

[結果及び考察]**(1) 吸着構造について**

各構造で、安定化エネルギーを検討した結果、図 2 の構造ものが最も安定であることが分かった。またこの構造では、水の吸着による基底状態の安定化のため、C 状態への励起エネルギーが最も大きくなった。

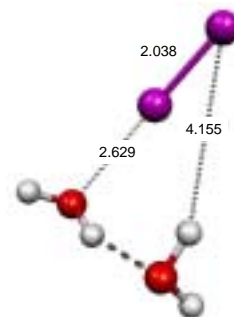


図2 水2分子のO,Hに結合

(2) 遷移モーメントの結果

水 1 分子に Cl₂ が吸着した次の 2 つの構造を使って、励起エネルギーと遷移モーメントを求めた結果(表 1)、Cl₂ の B, C 各状態の励起エネルギー、遷移モーメントと比べ、水 1 分子への吸着による変化は小さく、B 状態への遷移強度が、水の影響で大きくなる可能性は否定できる。

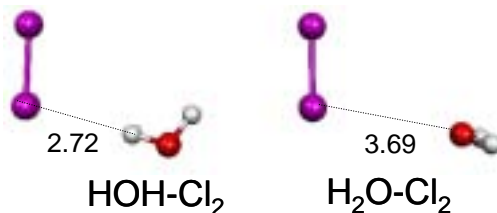


表 1 励起エネルギー,遷移モーメントの結果

	Cl ₂ 計算値		HOH-Cl ₂ 計算値		H ₂ O-Cl ₂ 計算値	
	E(eV)	μ (a.u.)	E(eV)	μ (a.u.)	E(eV)	μ (a.u.)
B(³ 0 _g ⁺)	2.84	3.0 × 10 ⁻²	2.89	2.9 × 10 ⁻²	2.85	3.0 × 10 ⁻²
C(¹ u)	3.67	10.3 × 10 ⁻²	3.69	10.6 × 10 ⁻²	3.66	11.0 × 10 ⁻²
	3.67	10.3 × 10 ⁻²	3.74	11.4 × 10 ⁻²	3.70	11.2 × 10 ⁻²

(3) 解離ポテンシャル曲線の結果

最適化した HOH-Cl₂ の構造 (図 4) の分子の重心は固定したまま Cl₂ を解離させた結果、気相中では 2 重に縮重し Cl+Cl に相関する C 状態が、水の摂動を強く受け、一方は透熱的に Cl+Cl に、また他方は Cl*+Cl に相関する結果を得た。(図 3) この様に、特に解離ポテンシャル面の受ける摂動が強く、Cl*の生成比が大きくなったと考えられる。

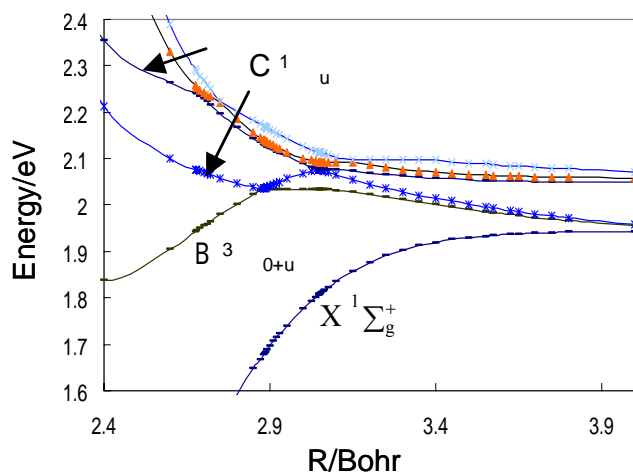


図 3 HOH-Cl₂ ポテンシャル曲線

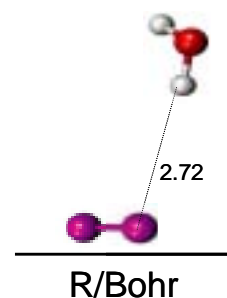


図 4 HOH-Cl₂ モデル

また、HOH-Cl₂ と同様に、水 1 分子に Cl₂ が吸着した H₂O-Cl₂ モデルについてもポテンシャル曲線を求め、Cl*の生成比について考察する予定である。

1) A.Yabushita and M.Kawasaki,J.Phys.Chem.A107,1472-1477(2003)