

# 1P049

## 氷表面における塩素分子の非断熱光分解過程に関する理論的研究

(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。

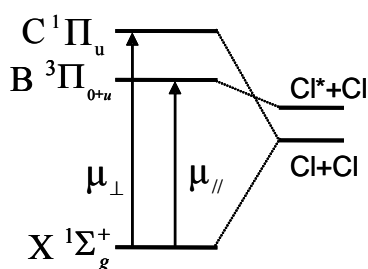


図 1 気相中 Cl<sub>2</sub> の相関図

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  
の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、



この解離生成物として、基底状態の Cl(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)の他にスピン軌道  
(SO) 励起状態である Cl\* (<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)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<sup>1)</sup>。この原因として、気相中ではスピン禁制により基  
底状態 (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) から Cl\*に相関する B 状態 (<sup>3</sup>Π<sub>0+u</sub>) への非常に弱い遷移強度が、PSC 表面上では  
水の静電的相互作用で変化する可能性が考えられる。また、C 状態 (<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>) 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 Cl<sub>2</sub> の錯体および水 2 量体と Cl<sub>2</sub> 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

最適化した各構造(図 2)について安定化エネルギーを検討した結果、水 2 分子それぞれの O,H に吸着  
した構造 (O,H-Cl<sub>2</sub>) が最も安定であることが分かった。またこの構造では、他の構造に比べ水の吸  
着による基底状態の安定化と励起状態の不安定化が起こり、B,C 状態への励起エネルギーが最も大き  
くなった(表 1)。

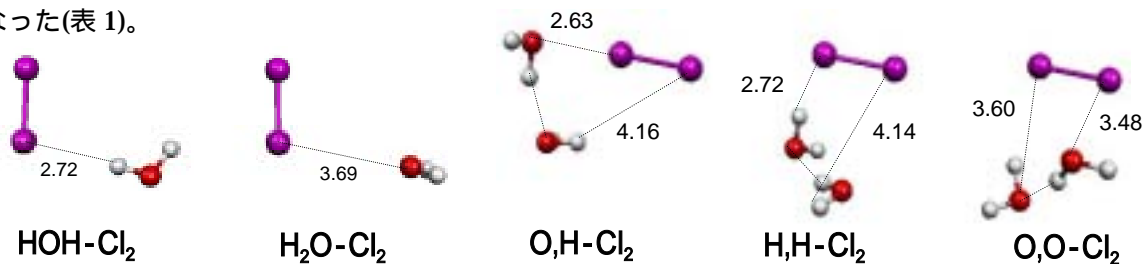


図 2 水 1 分子,2 分子に Cl<sub>2</sub> が吸着した最適化構造

(2) 遷移モーメントの結果

各構造について励起エネルギーと遷移モーメントを求めた結果(表 1), Cl<sub>2</sub> 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, 水の影響で大きく変化す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 <sub>2</sub> 計算値		HOH-Cl <sub>2</sub> 計算値		H <sub>2</sub> O-Cl <sub>2</sub> 計算値	
	E(eV)	μ (a.u.)	E(eV)	μ (a.u.)	E(eV)	μ (a.u.)
B( <sup>3</sup> 0 <sub>g</sub> +u)	2.84	3.0 × 10 <sup>-2</sup>	2.88	2.9 × 10 <sup>-2</sup>	2.84	3.0 × 10 <sup>-2</sup>
C( <sup>1</sup> u)	3.67	10.3 × 10 <sup>-2</sup>	3.68	10.9 × 10 <sup>-2</sup>	3.64	11.0 × 10 <sup>-2</sup>
	3.67	10.3 × 10 <sup>-2</sup>	3.73	11.4 × 10 <sup>-2</sup>	3.69	11.2 × 10 <sup>-2</sup>
	O,H-Cl <sub>2</sub> 計算値		H,H-Cl <sub>2</sub> 計算値		O,O-Cl <sub>2</sub> 計算値	
	E(eV)	μ (a.u.)	E(eV)	μ (a.u.)	E(eV)	μ (a.u.)
B( <sup>3</sup> 0 <sub>g</sub> +u)	3.12	3.1 × 10 <sup>-2</sup>	2.88	2.7 × 10 <sup>-2</sup>	2.88	2.8 × 10 <sup>-2</sup>
C( <sup>1</sup> u)	3.92	11.2 × 10 <sup>-2</sup>	3.63	12.3 × 10 <sup>-2</sup>	3.64	12.4 × 10 <sup>-2</sup>
	3.96	11.5 × 10 <sup>-2</sup>	3.74	12.7 × 10 <sup>-2</sup>	3.74	12.8 × 10 <sup>-2</sup>

(3) 解離ポテンシャル曲線の結果

最適化した H<sub>2</sub>O-Cl<sub>2</sub> の構造 (図 4) の分子の重心は固定したまま Cl<sub>2</sub> 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 5)。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 18.1%になったと考えられる。

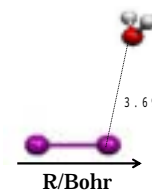


図 4 H<sub>2</sub>O-Cl<sub>2</sub> モデル

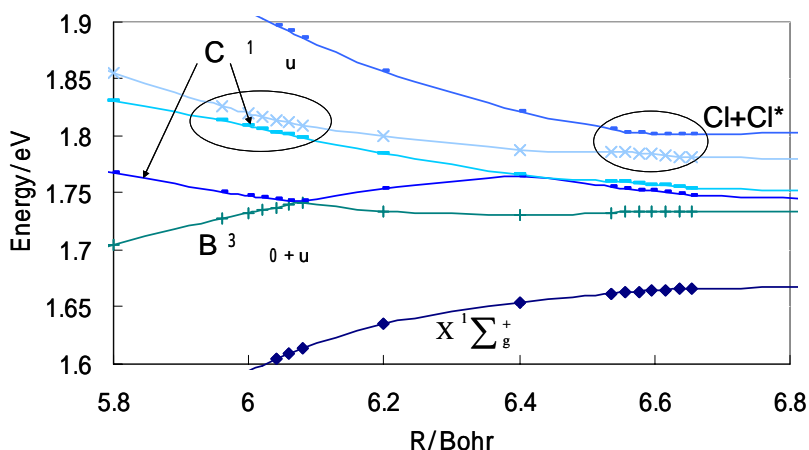


図 5 H<sub>2</sub>O-Cl<sub>2</sub> ポテンシャル曲線

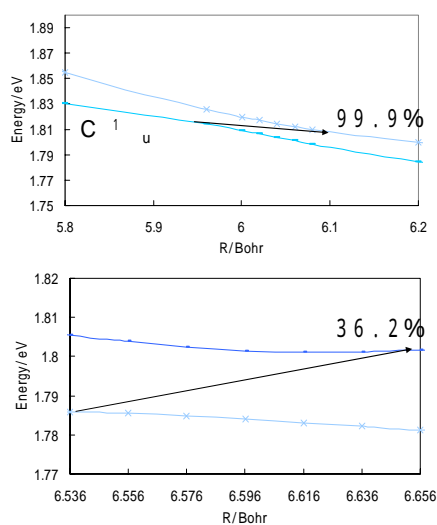


図 6 6 Bohr, 6.6 Bohr 付近の拡大図

また, その他の構造についても詳しく述べる予定である。

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