

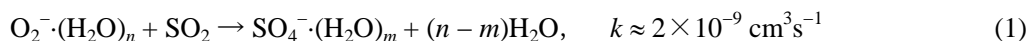
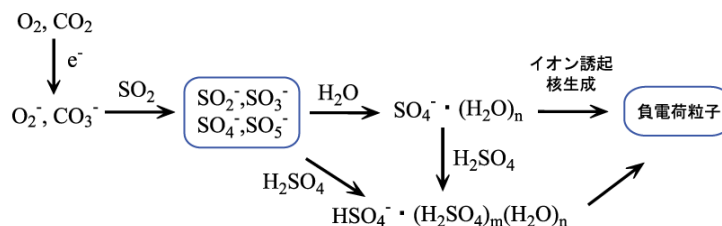
SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>系から生成した SO<sub>4</sub><sup>-</sup>の構造

(東大院総合, 東大教養\*) ○座間小百合, 中西隆造, 村岡 梓, 山本光夫\*, 永田 敬

【序】大気および対流圏において, 大気イオン種 (atmospheric ions) O<sub>2</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-</sup>あるいはその水和物 O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, CO<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> を出発物質とするイオン-分子反応とそれに後続する大気ナノ粒子の生成メカニズムに関しては, 多くの反応速度論的な研究が行われている. 本研究で着目したのは,

Scheme 1 に示すような, SO<sub>n</sub><sup>-</sup>を経由するイオン誘起核生成を経由する大気ナノ粒子の生成メカニズムである[1]. このメカニズムでは, 大きな垂直電子脱離エネルギー (VDE) をもち, 安定な水和イオンの核となる SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>の生成が鍵となっている. フローチューブを用いた研究からは, 大気中に存在する O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>水和イオンと SO<sub>2</sub>の反応

## SCHEME 1



が Scheme 1 における SO<sub>4</sub><sup>-</sup>の主たる生成過程であると結論されている[1, 2]. 一方で, O<sub>2</sub><sup>-</sup>と SO<sub>2</sub>の反応では, 単純な電子移動過程 O<sub>2</sub><sup>-</sup> + SO<sub>2</sub> → O<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub><sup>-</sup>が支配的であることから, Scheme 1 をクラスター化学あるいはイオン化学の観点からみると, ①イオン-分子反応で生成する SO<sub>4</sub><sup>-</sup>はどのような幾何構造・電子構造を持つか, ②水和が SO<sub>4</sub><sup>-</sup>生成にどのように影響しているかという2点が興味ある問題となる. そこで, 本研究では, クラスターの反応や電子付着過程を利用して SO<sub>4</sub><sup>-</sup>を生成し, 光電子分光と量子化学計算を併用して SO<sub>4</sub><sup>-</sup>の構造を決定すると共に, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>生成における水和の役割を明らかにすることを目的とした.

【実験】飛行時間型質量分析計と磁気ボトル型光電子分光装置を用いて, 以下のような測定を行った. 測定 1: SO<sub>2</sub>(1%)/O<sub>2</sub>(10%)/Ar 混合ガスをよどみ圧 1 atm でパルスバルブから真空中に導入し, 電気衝撃イオン化法によって SO<sub>n</sub><sup>-</sup>を生成した. 生成したイオンを質量選別した後, Nd:YAG レーザーの第四高調波 (4.66 eV) を照射し光電子スペクトルを測定した. 測定 2: O<sub>2</sub>(10%)/H<sub>2</sub>O(0.6%)/Ar 混合ガスを用いて, 上述と同様の方法で O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>を含むビーム生成し, エントレインメント法によって SO<sub>2</sub>をビーム中に導入した後, 反応生成物の質量分析・光電子分光を行った. 実測で得られた垂直電子脱離エネルギー値(VDE)と *ab initio* 計算の結果を比較し, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>の構造を推測した. 計算には Gaussian03 を使い, MP2/6-311+G(2df)レベルで構造最適化を行った. 得られた各構造について, CCSD(T)/6-311+G(2df)レベルの一点計算により, 安定化エネルギーと VDE 値を算出した.

【結果と考察】SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混合系から生成した SO<sub>4</sub><sup>-</sup>: 図 1 に SO<sub>4</sub><sup>-</sup>の光電子スペクトルを示す. スペクトルには構造のない幅広いバンドが観測された. バンドの極大位置から, 本実験で生成した SO<sub>4</sub><sup>-</sup>の VDE を 3.78 ± 0.02 eV と決定した. Wang らは, エレクトロスプレー法を用いて Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 溶液から生成した SO<sub>4</sub><sup>-</sup>の VDE 値を 5.40 ± 0.10 eV と報告している[3]. このことから, SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 気相系の電子付着によって生成する SO<sub>4</sub><sup>-</sup>には, 溶液イオン種から生成した SO<sub>4</sub><sup>-</sup>とは異なる幾何構造・電子構造をもつ異性体が存在すると結論した.

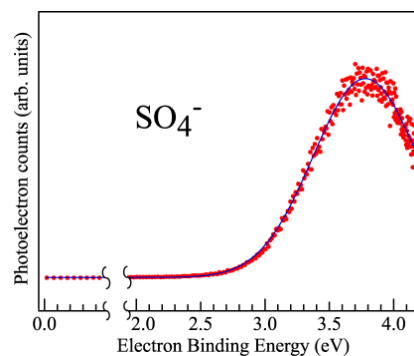


図 1. SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混合系の電子付着によって生成した SO<sub>4</sub><sup>-</sup>の光電子スペクトル.

*ab initio* 計算による構造最適化によって、6種類の  $\text{SO}_4^-$  異性体の安定構造が得られた。このうち、実測と矛盾しない VDE の計算値を与えるのは、図 2(a)に示す  $[\text{O}_2\text{S}-\text{O}_2]^-$  で表される  ${}^2\text{A}(\text{C}_1)$  構造であった。この  $[\text{O}_2\text{S}-\text{O}_2]^-$  は、これまでに報告例のある S を中心原子として4本の S-O 結合をもつ  $\text{SO}_4^-$  構造[3, 4]とは全く異なる、新しいイオン種である。CCSD(T)計算から、 $[\text{O}_2\text{S}-\text{O}_2]^-$  構造の安定化エネルギーは  $\text{SO}_2^- + \text{O}_2$  解離限界に対して 0.97 eV、 $\text{SO}_2 + \text{O}_2^-$  解離限界に対して 1.77 eV と見積もられ、 $\text{O}_2\text{S}-\text{O}_2$  間には弱い結合が形成されている。図 2(b)から、 $[\text{O}_2\text{S}-\text{O}_2]^-$  の SOMO は主として  $\text{SO}_2$  分子の  $a_2$  軌道と  $\text{O}_2$  分子の HOMO である  $2\pi_g$  軌道から構成されていることがわかる。

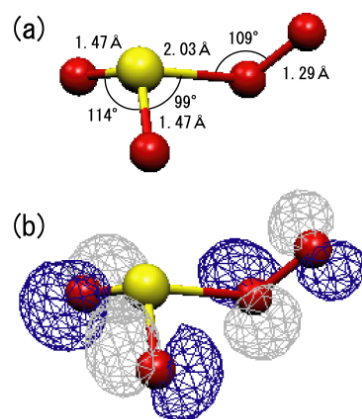


図 2. (a)  $[\text{O}_2\text{S}-\text{O}_2]^- ({}^2\text{A}, \text{C}_1)$  構造と (b) SOMO の形状

$\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_m$  と  $\text{SO}_2$  の反応により生成した  $\text{SO}_4^- : \text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_m$  を含むビームに  $\text{SO}_2$  をエンタレインメント法で導入すると、 $\text{SO}_4^-(\text{H}_2\text{O})_n$  の組成をもつ生成物が観測された。図 3 の上段には反応試剤としての  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_m$  の質量スペクトル、下段には  $\text{SO}_2$  導入後の生成物イオンを含む質量スペクトルである。

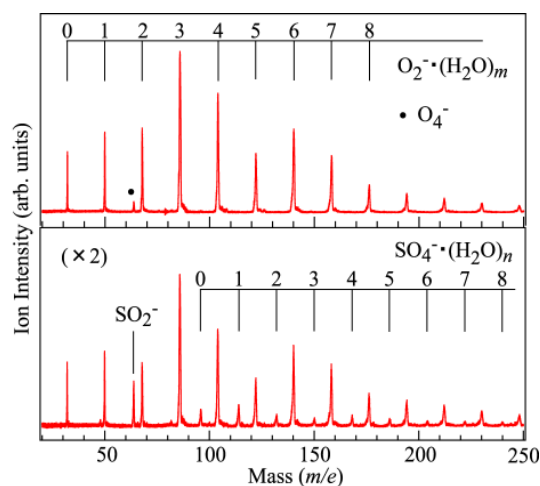


図 3. (上段)  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_m$  の質量スペクトル、(下段)  $\text{SO}_2$  導入後の質量スペクトル。

$\text{SO}_4^-$  は、水和の有無に関わらず生成されることが明らかとなった。また、上述の *ab initio* 計算による電子構造を考慮すると、水和による安定化によって  $\text{O}_2^-$  が  $2\pi_g$  軌道に余剰電子を保持したまま  $\text{SO}_2$  と反応することで、単純な電子移動反応が阻害され、図 2(b)に示すような SOMO をもつ  $[\text{O}_2\text{S}-\text{O}_2]^-$  構造の効率的な形成に到っていることが予想される。このことは、 $\text{SO}_4^-$  の形成が必ずしも  $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  生成には繋がらない可能性を示唆しており、今後、Scheme 1 のより詳細な見直しが必要である。

- [1] K. Nagato, C. S. Kim, M. Adachi, K. Okuyama, *Aerosol Science* 36 (2005) 1036.
- [2] D. W. Fahey, H. Böhringer, F. C. Fehsenfeld and E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1799.
- [3] X.-B. Wang, J. B. Nicholas and L.-S. Wang, *J. Phys. Chem.* A104 (2000) 504.
- [4] M. L. Mckee, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3473.

図 4 に  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_m$  と  $\text{SO}_2$  との反応によって生成した  $\text{SO}_4^-$  の光電子スペクトルを示す。  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  混合系への電子付着によって生成した  $\text{SO}_4^-$  の光電子スペクトル(図 1)と同様に、構造のない幅広い光電子バンドが観測された。バンドの極大位置から、垂直電子脱離エネルギーを  $\text{VDE} = 3.81 \pm 0.02$  eV と決定した。図 1 のスペクトルと比較して、極大値がわずかに高エネルギーシフトしており、低エネルギー側も  $< 2.5$  eV から立ち上がっている。しかし、バンド位置と形状が酷似していることから、図 1 の  $\text{SO}_4^-$  と同様に、 $[\text{O}_2\text{S}-\text{O}_2]^-$  構造をもつ  $\text{SO}_4^-$  の光電子バンドに帰属した。バンド位置のわずかなシフトと 2.5 eV 以下の立ち上がりは、イオン-分子反応によって生成したことによる内部エネルギーの相違に起因すると考えられる。

以上から、 $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_m$  と  $\text{SO}_2$  との反応によって生成した  $\text{SO}_4^-$  も  $[\text{O}_2\text{S}-\text{O}_2]^-$  構造をもつ異性体を含んでおり、今回新たに見つかった  $[\text{O}_2\text{S}-\text{O}_2]^-$  構造をも

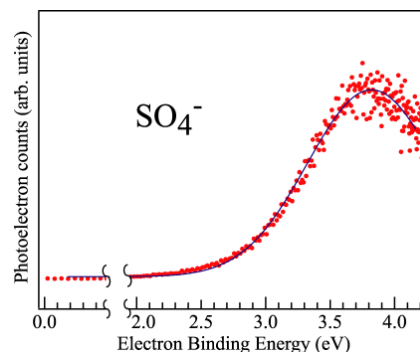


図 4. 反応により生成した  $\text{SO}_4^-$  の光電子スペクトル。