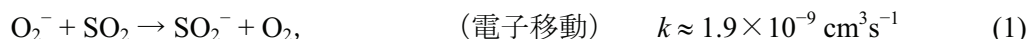


SO₂を基剤とする新規S_mO_n⁻系イオンの生成と構造

(東大院総合¹・東大教養KOMED²) 座間小百合¹, 中西隆三¹, 山本光夫², 永田 敬^{1,2}

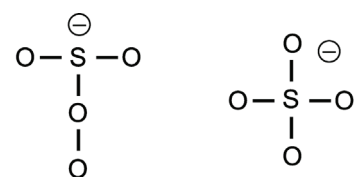
【序】 O₂⁻およびO₂⁻·(H₂O)_nとSO₂の反応は、大気環境化学の観点から多くの反応速度論的な研究の対象であった[1, 2].



過程(2)で生じるSO₄⁻に関して、図1に示す2つの構造異性体の可能性が示唆されているが[3], これまでにperoxy型異性体Aは実験的に確認されていない.

また、エレクトロスプレー法によってNaHSO₄溶液から生成したSO₄⁻は四面体型構造Bを持つとの報告がある[4].

本研究では、①SO₂/O₂クラスターへの電子付着を利用してperoxy型SO₄⁻を生成し、光電子分光と*ab initio*計算を併用して幾何構造・電子構造に関する情報を得た. ②O₂⁻·(H₂O)_n + SO₂反応で生成するSO₄⁻を同定し、分子軌道レベルでの生成機構を明らかにした. ③負イオン生成の基剤としてのSO₂の特性を利用して、新規負イオンS₂O₂⁻を生成した.



A (Peroxy 型) B (四面体型)

図 1. SO₄⁻の異性体構造

【実験】 実験①: SO₂(1%)/O₂(10%)/Ar の超音速ジェットを電子衝撃イオン化してSO₄⁻を生成し、光電子スペクトルを測定した. 実験②: O₂(10%)/H₂O(0.6%)/Ar の超音速ジェットを電子衝撃イオン化してO₂⁻·(H₂O)_mを生成し、エンタレイメントしたSO₂との反応で生じるSO₄⁻の光電子スペクトルを測定した. 実験③: SO₂(5%)/Ar のパルス放電ジェットでS₂O₂⁻を生成し、光電子スペクトルを測定した.

【計算】 MP2/6-311+G(2df)レベルでSO₄⁻, S₂O₂⁻の構造最適化を行った. 安定化エネルギーと垂直電子脱離エネルギー(VDE)の算出にはCCSD(T)/6-311+G(2df)の一点計算を用いた.

【結果・考察】 Peroxy型SO₄⁻の生成と構造 実験①で得られたSO₄⁻の光電子スペクトルを図2に示す. バンドの極大位置からVDEを3.78 ± 0.02 eVと決定した. この値は四面体型SO₄⁻のVDE 値 5.40 ± 0.10 eV[4]と大きく異なっており、SO₂/O₂クラスターへの電子付着によって生成するSO₄⁻は、四面体型構造Bと異なる構造異性体であると結論した.

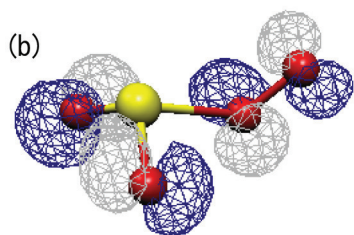
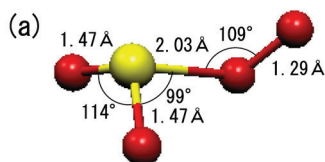


図 3. (a) Peroxy 型 SO₄⁻ (²A, C₁) 構造と (b) SOMO の形状

ab initio 計算によって得られた6種類の異性体構造のうち、実測と矛盾しないVDEの計算値を与えるのは、図3(a)に示すperoxy型異性体であった.

Peroxy型SO₄⁻の安定化エネルギーはSO₂⁻(²B₁) + O₂(³Σ_g⁻)解離限界に対して0.97 eV, SO₂(¹A₁) + O₂⁻(²Π_g)解離限界に対して1.77 eVと見積もられ、O₂S-O₂間には弱い結合が形成されている. Peroxy型SO₄⁻のSOMOは主としてSO₂の2nd HOMOであるa₂軌道とO₂のhalf-filled HOMOであ

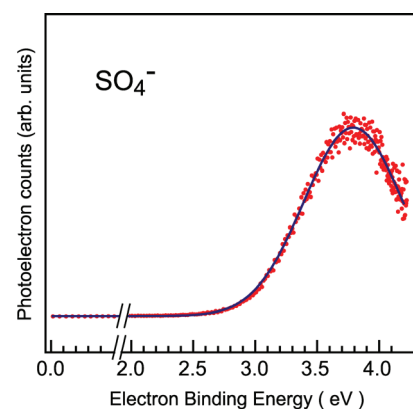


図 2. SO₂/O₂系から生成したSO₄⁻の光電子スペクトル

る $2\pi_g$ 軌道から構成されている(図3(b)). 図4は, peroxy型 SO_4^- の全エネルギーを $\text{O}_2\text{S}-\text{O}_2$ 間距離に対してプロットしたものである. エネルギー曲線の計算では, $\text{O}_2\text{S}-\text{O}_2$ 間距離を $0.2\sim 0.5$ Å刻みで変化させ, 残りの構造パラメータについてUHF/6-311+G(d)レベルで最適化を行った. プロットから, peroxy型 SO_4^- は解離限界 $\text{SO}_2(^1\text{A}_1) + \text{O}_2(^2\Pi_{g_i})$ に相関することが判り, SO_2/O_2 クラスターへの電子付着では, 実質的に O_2^- が余剰電子を保持したまま SO_2 を攻撃する反応過程によってperoxy型 SO_4^- が生成したと考えられる.

$\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n + \text{SO}_2$ で生成する SO_4^- の構造 実験②

による $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ と SO_2 との反応から生成する SO_4^- の光電子スペクトルは, 図2に示したスペクトルと酷似しており, $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n + \text{SO}_2$ 反応でperoxy型 SO_4^- が生成すると結論した. 上述の*ab initio*計算による電子構造を考慮すると, 水和による負イオンの安定化によって O_2^- が $2\pi_g$ 軌道に余剰電子を保持したまま SO_2 と反応することで電子移動過程(1)が阻害され, peroxy型異性体が効率的に形成されたと予想される.

S_2O_2^- の生成と構造 実験③において, $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ 混合試料のパルス放電ジェットで生成する $m/z=96$ のイオン種について光電子分光を行ったところ, スペクトル形状が O_2^- の混合比に依存することが判った. $\text{SO}_2(1\%)/\text{O}_2(40\%)/\text{Ar}$ 試料では図2と同様のスペクトルが得られたが, $\text{SO}_2(5\%)/\text{A}$ では図5に示すスペクトルが得られた. 新たに得られたイオン種のVDE値をそれぞれ 3.43 ± 0.01 , 4.09 ± 0.02 eVと決定した. *ab initio*計算との比較から, パルス放電で生成した $m/z=96$ のイオン種は図6(a)に示すようなtrigonal型 S_2O_2^- であり, 各バンドはそれぞれ $\text{S}_2\text{O}_2(^1\text{A}_1, \text{C}_{2v})$, $\text{S}_2\text{O}_2(^3\text{A}''', \text{C}_s)$ への光脱離に由来すると結論した. Trigonal型 S_2O_2^- の安定化エネルギーは $\text{SO}_2(^2\text{B}_1) + \text{S}(^3\text{P})$ 解離限界に対して 2.56 eV, $\text{SO}_2(^1\text{A}_1) + \text{S}(^2\text{P})$ 解離限界に対して 1.79 eVと見積もられた. 図6(b)に示したSOMOは主として SO_2 のLUMOである b_1 軌道とS原子の $3p$ 軌道から構成されており, trigonal型 S_2O_2^- はパルス放電ジェット中で $\text{SO}_2 + \text{S}^-$ 反応によって生成したと考えられる.

S_2O_2^- の光電子分光については既に報告例があるが[5], 今回得られた結果と著しい矛盾がある. 既報のデータには $\text{SO}_4^- (m/z=96)$ によるコンタミネーションがあったと考えられ, 本研究で初めてtrigonal型 S_2O_2^- の生成が確認され, 電子構造が明らかになった.

以上のように, 本研究では SO_2 を基剤とした気相反応によって新規負イオンであるperoxy型 SO_4^- , trigonal型 S_2O_2^- を生成し, その構造に関する知見を得た. なお, 本研究は「NEDO新環境エネルギー科学異分野融合研究事業」の支援によって実施された.

[1] D. W. Fahey, H. Böhringer, F. C. Fehsenfeld and E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1799. [2] K. Nagato, C. S. Kim, M. Adachi, K. Okuyama, *Aerosol Science* 36 (2005) 1036. [3] F. C. Fehsenfeld and E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 3181. [4] X.-B. Wang, J. B. Nicholas and L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 504. [5] T. G. Clements, H.-J. Deyerl and R. E. Continetti, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 279.

図6. (a) Trigonal型 $\text{S}_2\text{O}_2^- (^2\text{A}', \text{C}_s)$ 構造と(b)SOMOの形状

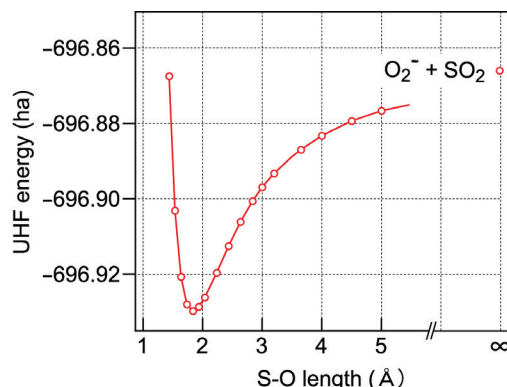
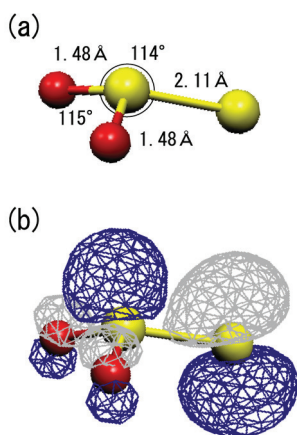


図4. SO_4^- の全エネルギーの $\text{O}_2\text{S}-\text{O}_2$ 間距離に対する依存性

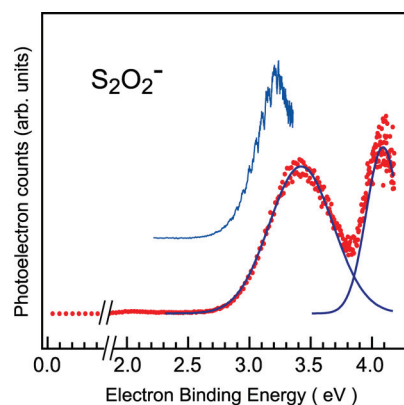


図5. S_2O_2^- の光電子スペクトル. 青色のプロットは 355 nmで測定した高分解能スペクトルで, $\text{S}_2\text{O}_2(^1\text{A}_1)$ の振動プログレッションが観測されている.