

1P015

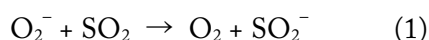
## 気相クラスター環境における O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>系の新規スーパーオキシド反応

(東大院総合) ○中西隆造, 永田 敬

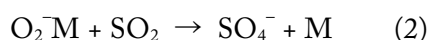
### Novel superoxide reactions of O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> system in gas-phase clusters

(Univ. of Tokyo) ○Ryuzo Nakanishi and Takashi Nagata

**【序】** スーパーオキシドイオン O<sub>2</sub><sup>-</sup> と SO<sub>2</sub> が関与する気相反応については大気イオン化学の観点から多くの研究が行われてきた。孤立した O<sub>2</sub><sup>-</sup> と SO<sub>2</sub> の反応では、電子移動



が起こるが、クラスタリングによって O<sub>2</sub><sup>-</sup> が安定化されると電子移動反応が抑制され、会合反応



が進行する[1]。SO<sub>4</sub><sup>-</sup> に関して、図1に示す2つの構造異性体の存在が知られている。我々は光電子分光法を用いて、peroxy型 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> が O<sub>2</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> + SO<sub>2</sub> 反応や O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> クラスターへの電子付着によって生成することを明らかにした[2]。O<sub>2</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> + SO<sub>2</sub> 反応に関する最近の理論計算[3]も生成物はperoxy型であると予測しており、我々の実験結果を支持する結果となっている。一方、より安定な異性体であるsulfate型 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> が O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> を出発物質として生成するかについての実験的な知見は得られていない。これは、sulfate型 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> の電子束縛エネルギーが高く (>5 eV)[4]、266 nm を脱離光に用いた以前の測定では確認できなかったことによる。気相におけるsulfate型 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> の生成は、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 溶液のエレクトロスプレーイオン化[4]や、反応[SO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NO<sub>2</sub> → SO<sub>4</sub><sup>-</sup> + NO] (O原子移動)[5]において確認されている。本研究では、O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> を基剤とした気相クラスター反応によって生成する SO<sub>4</sub><sup>-</sup> の光電子スペクトルを深紫外光によって測定し、sulfate型 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 生成の有無に関する情報を得ることを目的とした。

**【実験】** SO<sub>4</sub><sup>-</sup> の生成には以下の2つの手法を用いた。(i) [(O<sub>2</sub>)<sub>N</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>M</sub> + e<sup>-</sup>]: O<sub>2</sub>(10%)/SO<sub>2</sub>(1%)/Ar 混合ガスの超音速ジェットを電子衝撃イオン化し、ジェット中の中性クラスター (O<sub>2</sub>)<sub>N</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>M</sub> に低速電子を付着させた。(ii) [O<sub>2</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> + SO<sub>2</sub>]: Ar ガスの超音速ジェットに O<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O をエントレイメントし、電子衝撃イオン化によって O<sub>2</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> を生成した。ジェット外からさらに SO<sub>2</sub> を導入して O<sub>2</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> と SO<sub>2</sub> の衝突反応を起こした。

生成した SO<sub>4</sub><sup>-</sup> を飛行時間型質量分析計で質量選別した後、204 nm レーザー光で光電子スペクトルを測定した。204 nm 光源には H<sub>2</sub> ガスに 355 nm レーザー光を集光することによって得られる5次のアンチストークス光を用いた。

**【結果と考察】** 図 2a に実験(i)で生成した SO<sub>4</sub><sup>-</sup> の光電子スペクトルを示す。得られたスペクトルには 3.8 eV 付近に極大を持つ幅広いバンド (band I) と 5.4 eV 付近に極大をもつシャープなバンド (band II) が観測された。比較のために、これまでに報告されている peroxy 型 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> のスペクトル[2]と sulfate 型 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> のスペクトル[4]を併せて図 2c に示した。band I は文献[2]に報告された peroxy 型 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> に由来する光電子バンドであり、今回の測定でバンド全体が観測された。band II は励起光を高エネルギー化したことによって新たに観測された光電子バンドであり、

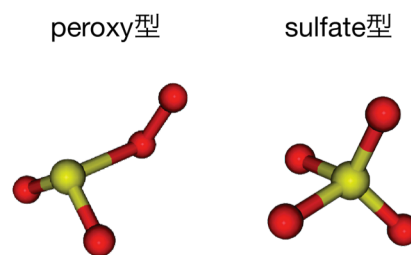


図 1. peroxy 型 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> と sulfate 型 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>

sulfate 型  $\text{SO}_4^-$  の光電子バンド(図 2c)とよく一致している。したがって, band II は sulfate 型  $\text{SO}_4^-$  に由来すると結論した。すなわち,  $\text{O}_2/\text{SO}_2$  クラスタへの電子付着によって peroxy 型  $\text{SO}_4^-$  だけでなく, sulfate 型  $\text{SO}_4^-$  も生成することが分かった。実験(ii)で生成する  $\text{SO}_4^-$  の光電子スペクトルにも band I と II が観測された(図 2b)ことから, 反応  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n + \text{SO}_2$  によっても peroxy 型  $\text{SO}_4^-$  と sulfate 型  $\text{SO}_4^-$  が生成すると結論した。

文献[2]に報告された ab initio 計算によれば, peroxy 型  $\text{SO}_4^-$  は  $\text{O}_2(^2\Pi_g) + \text{SO}_2(^1A_1)$  解離限界に相関しており, クラスタ環境で  $\text{O}_2^-$  が SOMO( $2\pi_g$  軌道)に余剰電子を保持したまま  $\text{SO}_2$  の S 原子を求核攻撃することで barrierless に生成するとされている。また, peroxy 型の安定構造(図 1)の  $\text{O}_2\text{S}-\text{O}_2$  間距離は  $\approx 2 \text{ \AA}$ [2,3]と典型的な S-O 共有結合長( $\approx 1.5 \text{ \AA}$ )より特異的に長い。このため, 実験(i), (ii)いずれにおいても反応の初期にはクラスタ内でまず peroxy 型  $\text{SO}_4^-$  が生成したのちに, 溶媒分子( $\text{O}_2/\text{SO}_2$  あるいは  $\text{H}_2\text{O}$ )蒸発のエネルギー緩和による peroxy 型  $\text{SO}_4^-$  の安定化と sulfate 型  $\text{SO}_4^-$  への異性化が競合していると考えられる。

一方, 最近の Vehkamäki らによる DFT 計算(CAM-B3LYP)では peroxy 型  $\rightarrow$  sulfate 型のエネルギー障壁が 1 eV を超えており, peroxy 型からの異性化による sulfate 型  $\text{SO}_4^-$  の生成は無視できると予測されている。また, 次のような O 原子交換に伴って peroxy  $\rightarrow$  sulfate 異性化する過程



ではエネルギー障壁が 0.7 eV 程度に減少すると見積もられている[3]。しかし,  $^{18}\text{O}_2$  を用いた isotope-labeling による  $\text{SO}_4^-$  生成実験を行ったところ, O 原子の交換(scrambling)は観測されなかった。このことから, 過程(3)のようなクラスタ内で O 原子交換を伴うメカニズムは sulfate 型  $\text{SO}_4^-$  の生成に寄与していないと結論した。このように, これまで量子化学計算によって予想されてきた反応経路では, 本研究で明らかとなった  $\text{O}_2/\text{SO}_2$  系からの sulfate 型  $\text{SO}_4^-$  の生成は説明できない。今後は, 新たな遷移状態の探索などによる  $\text{O}_2/\text{SO}_2$  系のスーパーオキシド反応メカニズムの再考が必要である。

[1] D.W. Fahey, H. Böhringer, F.C. Fehsenfeld, E.E Ferguson, *J. Phys. Chem.* **76** 1799 (1982).

[2] S. Zama, R. Nakanishi, M. Yamamoto, T. Nagata, *J. Phys. Chem. A* **114** 5640 (2010).

[3] N.T. Tsona, N. Bork, H. Vehkamäki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 5987 (2014).

[4] X-B. Wang, J.B. Nicholas, L-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **104** 504 (2000).

[5] F.C. Fehsenfeld, E.E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* **61** 3182 (1974).

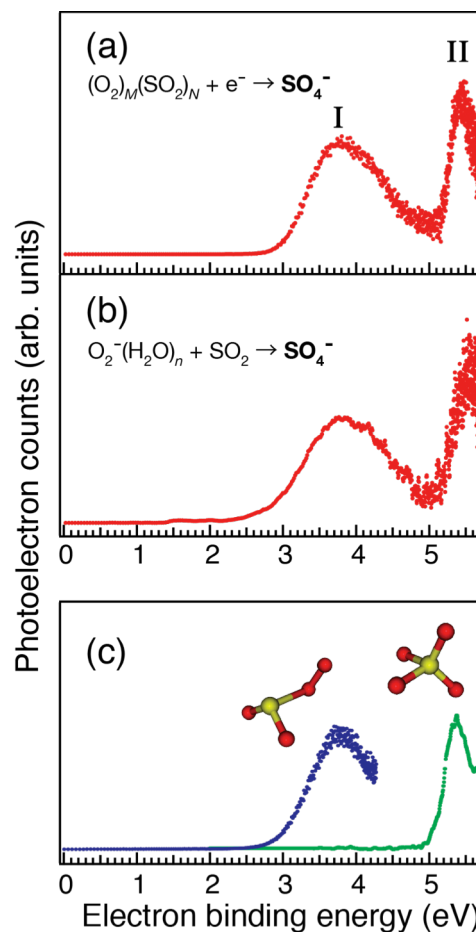


図 2.  $\text{SO}_4^-$  の光電子スペクトル. (a)実験(i), (b)実験(ii)で生成した  $\text{SO}_4^-$  のスペクトル. (c) peroxy 型  $\text{SO}_4^-$  の光電子バンド[2]と sulfate 型  $\text{SO}_4^-$  の光電子バンド[4]