

硫酸の第4電子励起状態による光解離反応の理論的研究

¹上智大院理工

○佐賀 祐哉¹, Sebastian O. Danielache¹, 南部 伸孝¹

Theoretical study of photodissociation dynamics of sulfuric acid after excitation to the fourth excited state (S_4)

○Yuya Saga¹, Sebastian O. Danielache¹, Shinkoh Nanbu¹

¹Faculty of Science and Technology, Sophia University, Japan

【Abstract】 Photolysis of H_2SO_4 by the fourth electronic excited state (S_4) was theoretically explored with on-the-fly *ab initio* molecular reaction dynamics with Zhu-Nakamura trajectory surface hopping technique; the electronic structures were computed at CASSCF/aug-cc-pVDZ level. The eight different dissociation channels were found in 82 trajectories, three of which are highly relevant to the atmospheric photochemistry - $SO_2(1^2A_2) + 2OH(^2\Pi)$, $SO_3(1^2A_2) + H(^2S) + OH(^2\Pi)$ and $H_2SO_2(1^2A_2) + 2O(^1D)$. These channels contribute to 25.6% of all trajectories and are similar to the previous study for photodissociation by S_3 ; three-body dissociation and sequential dissociation appeared in these reactions. The other products are of $HSO_4(1^2A'') + H(^2S)$, $HOSO(1^2A'') + O(^3P) + OH(^2\Pi)$, $H_2SO_3(1^1A') + O(^1D)$, $HSO_3(1^2A'') + H(^2S) + O(^3P)$, and $SOH(1^2A'') + O(^1D) + O(^3P) + OH(^2\Pi)$.

【序】 硫黄原子の特徴的な性質として、多くの安定同位体($^{32}S, ^{33}S, ^{34}S, ^{36}S$)を持つことや幅広い酸化数 (-2 ~ +6) を持つことがあげられる。その中でも硫黄の安定同位体は、原始の地球大気組成や生命進化を解明する重要な指標とされ、長年研究が行われている。特に現在まで、2001年に J. F. Kasting が提唱した還元大気条件下、すなわち古代大気における大気硫黄循環や大気組成に関する連鎖反応モデル^[1]が、多くの研究者により支持されている。だが一方で、硫黄含有化合物には、高活性・高腐敗性のものが数多く存在するため、実験で取り扱うことが困難であり、提唱された硫黄含有化合物の光化学反応メカニズムには、未だよく理解されていない点が多く残っている。そこで我々は、硫黄含有化合物の中でも特に実験で取り扱うことが困難な硫酸に着目し、理論計算により光反応の解明を目指している。これまで先行研究により、第1電子励起状態(S_1)、第2電子励起状態(S_2)、第3電子励起状態(S_3)についてはそれぞれ光解離反応メカニズムが報告されている^[2]。本研究では、第4電子励起状態(S_4)に光励起させた後の、硫酸の光化学反応メカニズムを理論的に解明することを目的とする。

Table 1. Sulfuric acid photolysis channels after excitation to S_4 state

Products	# of trajectories	Formation ratio, %
$HSO_4(1^2A'') + H(^2S)$	29	35.4
$H_2SO_2(1^1A_2) + 2O(^1D)$	18	22.0
$HOSO(1^2A'') + O(^3P) + OH(^2\Pi)$	17	20.7
$H_2SO_3(1^1A') + O(^1D)$	12	14.7
$HSO_3(1^2A'') + H(^2S) + O(^3P)$	2	2.4
$SO_3(1^1A_2) + H(^2S) + OH(^2\Pi)$	2	2.4
$SO_2(1^1A_2) + 2OH(^2\Pi)$	1	1.2
$SOH(1^2A'') + O(^1D) + O(^3P) + OH(^2\Pi)$	1	1.2
	82	100

【理論計算】

計算手法は、非断熱遷移を考慮した非断熱 *ab initio* 分子動力学法を用いた。まず初めに、気相中の硫酸の最安定構造の決定と振動解析を基底状態(S_0)上で行った。その計算結果に基づく Wigner 分布に従い、初期構造と運動量を決定し、その後フランクコンドン原理に従い第 4 電子励起状態(S_4)に光励起したシミュレーションを行った。核の座標と運動量は速度ベルレ法を用い、On-the-fly 法にて直接ポテンシャルエネルギーとその傾きを求めながら時間発展させた。量子化学計算には Molpro2012 プログラムパッケージを用い、計算レベルは完全活性空間自己無撞着場(CAS(14e,10o)SCF)法 / aug-cc-pVDZ を用いた。さらに、非断熱遷移を考慮するため、現在の電子状態のエネルギーが、他の電子状態のエネルギーに近接した場合、Zhu-Nakamura 理論^[3]に基づく古典軌道ホップ(Trajectory-Surface-Hopping, TSH)法を用いて、確率的に非断熱遷移判定を行った。

【結果・考察】

82 個の古典軌道計算の光解離反応メカニズムをそれぞれ調べた結果、Table1 に示すように 8 つの解離経路が見出された。その中には、Kasting が提唱した大気硫黄循環モデルで示唆されていた二酸化硫黄 SO_2 を生成する解離経路に加え、重要な解離生成物として三酸化硫黄 SO_3 、スルホキシル酸 H_2SO_2 が見いだされた。このとき、前者 2 つの光解離経路は、Fig.2,3 に示すように他の解離経路にはない逐次的な光解離経路を与える結果となった。また後者の光解離経路は、Fig.4 に示すように硫黄原子と二重結合で繋がれた二つの酸素原子が同時に三体解離する結果となり、両者で非常にユニークな光解離過程を確認した。

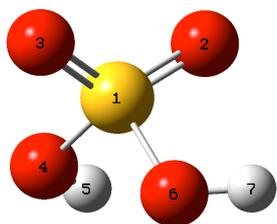


Fig. 1. Equilibrium structure for the ground state of sulfuric acid.

Red, oxygen; white, hydrogen; yellow, sulfur.
The number on atoms are for used for atom identification in interatom distance figures.

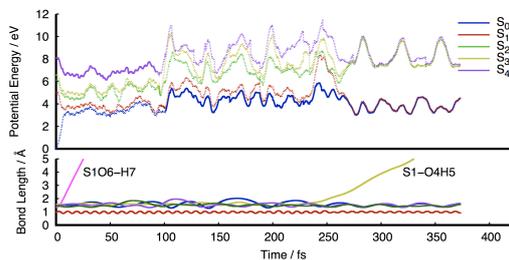


Fig. 3. Photodissociation dynamics trajectories on potential energy surface and dissociation bond distance of $H_2SO_4 + h \nu \rightarrow SO_3(1^2A_2) + H_2S + OH(^2\Pi)$

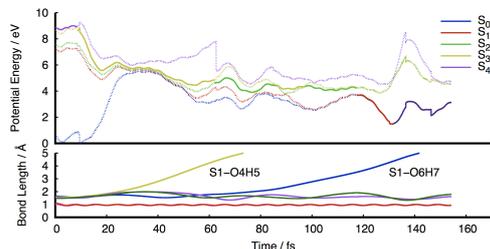


Fig. 2. Photodissociation dynamics trajectories on potential energy surface and dissociation bond distance of $H_2SO_4 + h \nu \rightarrow SO_2(1^2A_2) + 2OH(^2\Pi)$

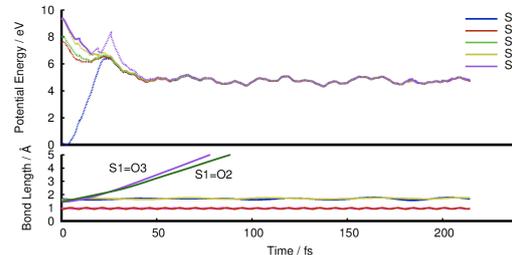


Fig. 4. Photodissociation dynamics trajectories on potential energy surface and dissociation bond distance of $H_2SO_4 + h \nu \rightarrow H_2SO_2(1^2A_2) + 2O(^1D)$

【参考文献】

[1] J. F. Kasting, *Science*, **293**, 819-820, (2001). [2] T. Murakami, A. Ohta, S. Nanbu, *J. Chem. Phys.*, **452**, 17-24. (2015). [3] C. Zhu, K. Nobusada, H. Nakamura, *J. Chem. Phys.*, **115**, 3021-3044. (2001).