

硫酸の第3電子励起状態による光解離反応での硫黄同位体効果の解明

¹上智大院理工

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

Elucidation of multiple sulfur-isotope effects on photodissociation dynamics of sulfuric acid after excitation to the third excited state(S_3)

○Yuya Saga¹, Sebastian O. Danielache¹, Shinkoh Nanbu¹

¹ Faculty of Science and Technology, Sophia University, Japan

【Abstract】 Photolysis of H_2SO_4 by the third electronic excited state (S_3) 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 111 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 20.7% of all trajectories and are similar to the previous study at less than 50 trajectories; three-body dissociation and sequential dissociation appeared in these reactions, as well as of $HOSO(1^2A'') + O(^3P) + OH(^2\Pi)$. The remaining observed products along with of $HOSO(1^2A'')$ production are $HSO_4(1^2A'') + H(^2S)$, $HSO_3(1^2A'') + OH(^2\Pi)$ and $H_2SO_3(1^1A') + O(^1D)$.

【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)から第4電子励起状態(S_4)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、中でも最も遷移強度が強い第3電子励起状態(S_3)に着目し、その光解離反応における硫黄同位体効果の解明を目的とする。

Table 1. Sulfuric acid photolysis channels after excitation to S_3 state

Products	# of trajectories	Formation ratio, %
$HSO_4(1^2A'') + H(^2S)$	36	32.4
$H_2SO_3(1^1A') + O(^1D)$	27	24.4
$HOSO(1^2A'') + O(^3P) + OH(^2\Pi)$	24	21.6
$H_2SO_2(1^1A_2) + 2O(^1D)$	20	18.0
$HSO_3(1^2A'') + OH(^2\Pi)$	2	1.8
$SO_3(1^1A_2) + H(^2S) + OH(^2\Pi)$	1	0.9
$SO_2(1^1A_2) + 2OH(^2\Pi)$	1	0.9
	111	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 3 電子励起状態(S_3)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。また、硫黄同位体効果を見積もるために、硫黄安定同位体(^{32}S , ^{36}S)を用いて比較を行った。

【結果・考察】

111 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、Table 1 に示すように 7 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、硫黄安定同位体(^{32}S , ^{36}S)を用いて比較を行った結果、Fig. 2, Fig. 3 に示したように、同じ初期構造の古典軌道でも生成物が異なることを確認した。硫黄安定同位体を考慮した場合、硫酸のポテンシャルエネルギー曲面が硫黄原子の重さによって変化し、異なる生成物を与えたのである。

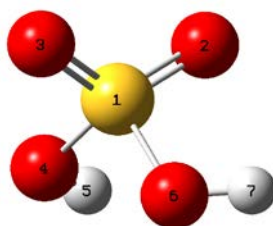


Fig. 1. Equilibrium structure for the ground state of sulfuric acid.

Red, oxygen; white, hydrogen; yellow, sulfur.

The number on atoms are for used for atom identification in interatom distance figures.

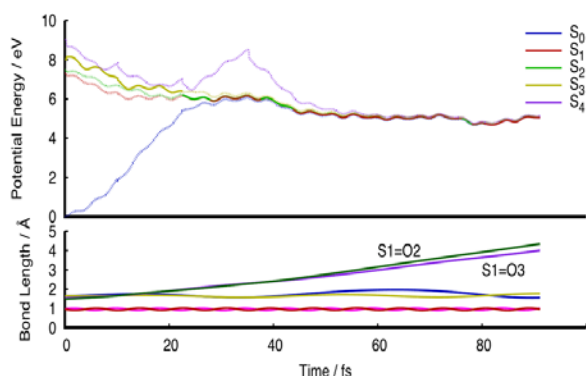


Fig. 3. Photodissociation dynamics trajectories on potential energy surface and dissociation bond distance of

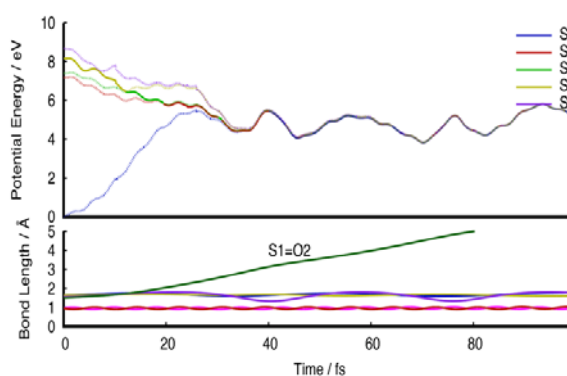
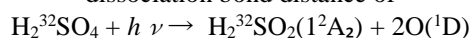
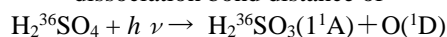


Fig. 4. Photodissociation dynamics trajectories on potential energy surface and dissociation bond distance of



【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).