

## 硫酸イオンの水溶液中における光化学反応の理論的研究

<sup>1</sup>上智大院理工, <sup>2</sup>横浜市立大院理,  
○相馬初美<sup>1</sup>, 太田亜由美<sup>1</sup>, 小林理<sup>2</sup>, 南部伸孝<sup>1</sup>

### Theoretical study of the photodissociation reaction of sulfate ion in water solution

○Hatsumi Soma<sup>1</sup>, Ayumi Ohta<sup>1</sup>, Osamu Kobayashi<sup>2</sup>, Shinkoh Nanbu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Sophia University, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Yokohama City University, Japan

#### 【Abstract】

Photolysis of  $\text{SO}_4^{2-}$  in water after excitation to the second and fourth excited states ( $S_2$  and  $S_4$ ) was studied by an on-the-fly *ab initio* molecular reaction dynamics (MRD) simulation based on Particle Mesh Ewald summation with ONIOM model (PME-ONIOM). SA-CASSCF/MIDI4\* basis set was employed to describe the electronic structure of  $\text{SO}_4^{2-}$  (QM part); the water solution was treated at MM level. At the photoexcitation to  $S_2$ , the two different dissociation channels,  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{SO}_3^{2-}(^1\text{A}_1)$  and  $\text{O}(^2\text{P}) + \text{SO}_3^{-}(^1\text{A}_1)$ , were found. But the vertical excitation energy was 9.96 eV, which means that the photolysis might not happen by solar-flux. On the other hand, we found dispersion function for basis set plays an important role to reduce the excitation energy by 5.30 eV. Therefore, on-the-fly *ab initio* MRD are going to be re-executed at aug-cc-pVDZ basis set. We will discuss the result at that level.

#### 【序】

古大気では火山噴火によって大気中に放出された  $\text{SO}_2$  や  $\text{H}_2\text{S}$  は、光化学反応や酸化還元反応を繰り返し、最終的に硫黄化合物や元素状の硫黄として地表や海底などの堆積岩中に保存される。近年、Farquhar<sup>[1]</sup>らの研究を発端に、24.5 億年以前では堆積岩中に硫黄同位体の質量非依存性同位体分別 (MIF) 効果が見られることが分かってきており、原始地球大気の進化や生命進化を解明の観点から注目されている。古大気における硫黄含有化合物の大気循環のモデルとしては、Kasting<sup>[2]</sup>らによって提唱されたモデルが支持されているが、それら一つ一つの化学反応の中には仮説に基づいたものも多くある。本研究では、その中でも硫黄化合物が水に溶けて発生する硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) に着目し、 $\text{SO}_4^{2-}$  の光化学反応を理論的に解明することを目的とする。

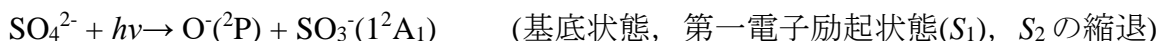
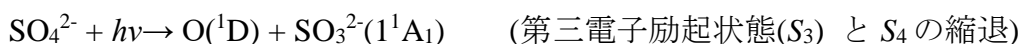
#### 【方法 (実験・理論)】

本研究では、海水中を想定した計算を行うため、 $\text{SO}_4^{2-}$  一分子と  $\text{Na}^+$  二分子の周りに溶媒として水分子を配置したモデルを用い、PME-ONIOM-非断熱 *ab initio* 分子動力学計算を行った。光励起させる  $\text{SO}_4^{2-}$  (QM 部) に対しては、基底関数に藤永らが提案する MIDI4\* 関数<sup>[3]</sup>を用いた完全活性空間無撞着場 (CASSCF) 法によって電子状態計算を行い、 $\text{Na}^+$  と水分子 (MM 部) に対しては particle mesh Ewald 和法<sup>[4]</sup>を用いて電荷の効果も適切に取り入れた分子力学計算を行った。これらの計算結果を、ONIOM 法<sup>[5]</sup>に従って補正し、系全体のエネルギー等を算出し古典軌道の時間発展を行った。2つの電子状態が近接した際には、朱-中村公式<sup>[6]</sup>を用いた非断熱遷移確率に基づき電子状態間

をホップさせる ZN-古典軌道ホップ (TSH<sup>[7]</sup>) 法を適用した。古典軌道計算の初期条件は乱数を発生して決定する。本研究では各々10個の初期条件を用い、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を第二、四電子励起状態(S<sub>2</sub>, S<sub>4</sub>)に垂直励起させたMRDシミュレーションを行った。

### 【結果・考察】

各 S-O 結合長の時間変化を解析すると、S<sub>2</sub>, S<sub>4</sub> 励起後のどちらにも O 原子の解離が見られた。S<sub>2</sub> 励起では励起後約 15.0 fs, S<sub>4</sub> 励起では励起後約 30.0 fs 後 O 原子が解離した。QM 部分のポテンシャルエネルギーの時間変化の解析から、二つの光解離経路が存在することが示唆された。S<sub>2</sub> 励起では、9つの古典軌道が励起後約 20.0 fs 後、下記に示したような二つの光解離経路が現れた。



S<sub>4</sub> 励起では、4つの古典軌道が励起後約 25.0 ~35.0 fs 後に一つに縮退した。この解離経路は S<sub>2</sub> 励起の S<sub>0</sub> ~S<sub>2</sub> の縮退と同じであった。

しかし、本計算から得られた垂直励起エネルギーは S<sub>1</sub> でも 10.6 eV と大きく、この光励起が太陽光によって引き起こされるかは明らかでない。そこで、異なる基底関数を用いて垂直励起エネルギーの確認を実施した(Table 1)。基底関数 MIDI4\*での S<sub>2</sub>, S<sub>4</sub> の結果は、各々9.96 eV, 10.5 eV であった。これに対して、基底関数 aug-cc-pVDZ での S<sub>2</sub>, S<sub>4</sub> の結果は各々5.30 eV, 6.67 eV と値が下がり、垂直励起エネルギーの安定化が見られた。この値は、現在観測されている太陽光スペクトルからの推測となるが、太陽光でも光解離が引き起こされると考えられる。

基底関数 aug-cc-pVDZ での S<sub>2</sub> 励起後、MIDI4\*同様にエネルギーは一つに縮退するが、35.0 fs 後の O 原子の解離は見られず一つの S-O 結合が大きく伸縮した。

**Table 1.** Vertical excitation energy that calculated by CASSCF method / eV

State	Basis function			
	MIDI4*	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ
S <sub>1</sub>	9.76	9.56	9.13	5.14
S <sub>2</sub>	9.96	9.76	9.26	5.30
S <sub>3</sub>	10.5	10.4	9.73	5.37
S <sub>4</sub>	11.1	10.8	10.3	6.67

### 【参考文献】

- [1] J. Farquhar, H. Bao, M. Thiemens, *Science*, **289**, 756-758 (2000).
- [2] J. F. Kasting, *Science*, **293**, 819-820 (2001).
- [3] Y.Sakai, H.Tatewaki, S.Huzinaga, *J. Comput. Chem.*, **2**, 108 (1981).
- [4] O. Kobayashi and S. Nanbu, *Chem. Phys.*, **461**, 47 (2015).
- [5] L.W.Chung, W.M.C.Sameera, R.Ramozzi *et al. Chem. Rev.*, **115**, 5678-5796 (2015)
- [6] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transition: Concept, Basic Theories and Applications*, 2nd Edition(World Scientific, Singapore, 2012)
- [7] J. C. Tully, R. K. Preston, *J. Chem. Phys.*, **55**, 562 (1971)