

SO₂ 二量体の気相赤外分光
 (産業技術総合研究所) 伊藤文之
 Infrared spectroscopy of the SO₂ dimer in gas phase
 (AIST) Fumiyuki Ito

An infrared spectrum of (SO₂)₂ has been observed in gas phase for the first time, by using cavity ring-down spectroscopy. A contour simulation of the absorption band has shown that the spectrum can be assigned to a C_s-symmetry isomer observed by microwave spectroscopy. Observed band type and frequency shift are consistent with the results of quantum chemical calculations.

【序】SO₂ 二量体は 1985 年に Nelson らにより回転遷移の観測が初めてなされ、回転定数が決定された¹⁾。その後、FTMW 分光法により回転定数が精密化され^{2),3)}、右図に示す C_s-isomer の構造が確立している。

一方、振動分光は 1969 年の Hastie らによる観測以来⁴⁾多くのマトリックス単離分光が行われてきたが、サイト効果と S の同位体種の存在のためスペクトルは複雑な様相を呈し、完全な解析は行われていない。気相での振動スペクトルは今まで報告されていない。

計算化学的には、C_s-isomer が最安定構造であることはほぼ間違いないものの^{5),6)}、分子間ポテンシャルが非常に平坦で基底関数・計算レベルにより虚数の振動数が分子間振動に現れるため、未だに振動計算とマトリックススペクトルとの対応がついていない。

そこで、本研究では気相中での(SO₂)₂ の振動スペクトルをキャビティリングダウン(IR-CRD)分光法により観測し、量子化学計算と組み合わせることで上記の点について検討したので、その結果について報告する。

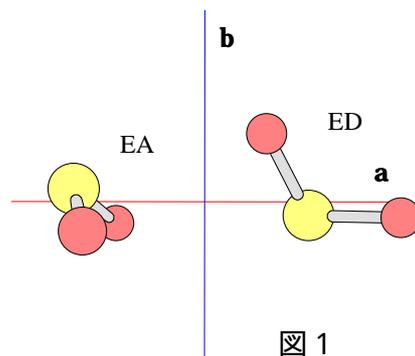


図 1

【実験】実験装置は従来と同様である⁷⁾。クラスターはSO₂とHeの予混合気体をパルスバルブを介して真空チェンバー中に噴出させることで生成させ、1360 cm⁻¹ 付近のO=S=O逆対称伸縮振動領域の吸収スペクトルを測定した。

【計算】従来計算化学的検討が行われてきた(SO₂)₂ の 3 種類の異性体について、MP2/6-31+G(2df)および MP2/aug-cc-pVTZ レベルで構造最適化・振動計算を行った。二量化エネルギーについては、counterpoise 法を用いて BSSE 補正を行った。

【結果と議論】図 2 に示すように、単量体のν₃バンドから 6.3 cm⁻¹ レッドシフトした位置に near-prolate の非対称コマの A 型バンドに特有な回転包絡線が観測された。二量体の C_s-isomer について得られている回転定数を用いて A 型バンドのシミュレーションを行

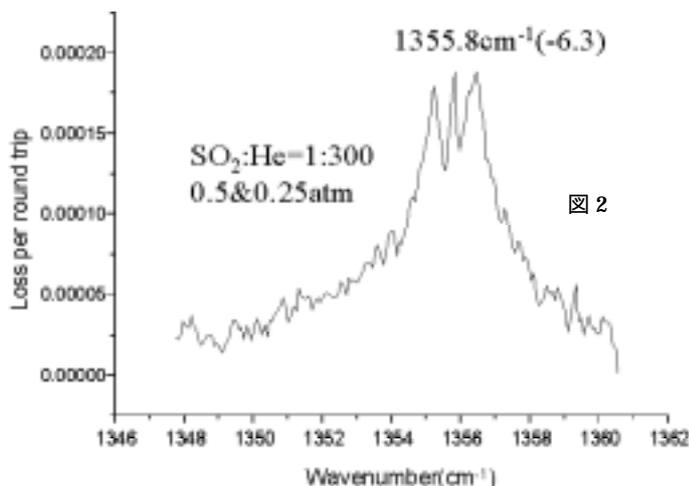


図 2

った結果、回転温度 8K、 $A'=0.233\text{ cm}^{-1}>A''$ 、 $B'=B''$ 、 $C'=C''$ で実測された包絡線をほぼ再現できることがわかった。低波数側のテールは SO_2 の濃度と共に成長することから、より会合度の高い SO_2 クラスターの吸収と考えられる。

MP2/6-31+G(2df)レベルでの振動計算の結果を表に示す。Hessian index が示すように、3 個の初期構造のうち C_s および C_i -isomer のみ安定異性体として存在し、 C_s -isomer は二量化エネルギー ΔE が -739 cm^{-1} で最安定であることが示された。 C_s -isomer の ED 側の逆対称伸縮振動は単量体から 5.1 cm^{-1} のレッドシフトを示すことが予想され、実験結果とよく一致する。また、この振動は A,B ハイブリッド型であるが遷移モーメントは a 軸方向成分が支配的で、観測されたバンド型と対応する。

表 1 $(\text{SO}_2)_2$ の量子化学計算の結果^a

	C_s -isomer	C_i -isomer	C_2 -isomer
A	0.218	0.185	0.1660
B	0.0329	0.0366	0.0359
C	0.0315	0.0323	0.0349
(sym. Str.)	1105.1 (+0.2)	1107.4 ia ^b	1110.9 (+6.0)
	1108.6 (+3.7)	1107.4 (+2.5)	1112.3 (+7.4)
(asym. Str.)	1318.5 (-5.1)	1320.7 ia ^b	1324.4 (+0.8)
	1321.7 (-1.9)	1322.8 (-0.8)	1326.4 (+2.8)
ΔE	-739	-707	-647
Hessian index	0	0	1

a 単位は cm^{-1} 。() 内は単量体からの振動数シフト。

b 赤外不活性バンド。

以上のことから、今回観測したスペクトルは $(\text{SO}_2)_2$ の C_s -isomer の ED 側の振動によるものであると結論される。EA 側の逆対称伸縮も同程度の吸収強度を持つと予測されるが、C 型バンドでブロードであることに加え大気中の水蒸気の妨害のため観測に至っていない。一方、 C_i -isomer は二量化エネルギーが C_s -isomer とほとんど変わらないためジェット中で共存していると期待されるが、同様に水蒸気の妨害で観測できていないと考えられる。 C_i -isomer は対称心を持ち回転スペクトルの観測が不可能であるため、今後振動分光で観測できれば興味深い。

【参考】

- 1) Nelson et al., J. Chem. Phys., 83, 945 (1985).
- 2) Matsumura et al., J. Chem. Phys., 91, 5887 (1989).
- 3) Taleb-Bendiab et al., J. Chem. Phys., 94, 6956 (1991).
- 4) Hastie et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 281 (1969).
- 5) Bone et al., J. Chem. Phys., 96, 8390 (1992).
- 6) Nxumalo and Ford, Spectrochim. Acta, A51, 1847 (1995).
- 7) Ito, J. Chem. Phys., 124, 054309 (2006).