

極低温での SO₂ 固体への紫外線照射実験と赤外測定 (2) 計算化学的アプローチ

(産総研^a, 名古屋大学^b) ○伊藤文之^a・根岸昌平^b・古賀亮一^b・平原靖大^b

UV irradiation and infrared observation of sulfur dioxide clusters and solids at
cryogenic temperature

:Spectral simulations by using DFTB method

(AIST^a, Nagoya Univ.^b) Fumiyuki Ito^a, Shohei Neghishi^b, Ryoichi Koga^b, Yasuhiro Hirahara^b

In the last symposium we presented the results of infrared observation of SO₂ solid and clusters irradiated by UV laser (266–310 nm) at 30–80 K. The spectral signatures at 1385 and 1411 cm⁻¹ clearly indicated the production of SO₃, suggesting a concerted reaction mechanism following photo-excitation below dissociation limit of SO₂ molecule. In the present work, we simulated vibrational spectra of (SO₂)_n at global minima for singlet and triplet states, and compared them with observed spectra. The bifurcation of the degenerate SO₃ stretching ν_3 mode by SO₂ solvation was well reproduced by these calculations.

【序】

我々は木星の衛星イオ表面における二酸化硫黄 (SO₂) の光化学反応と硫酸化物の生成に関する知見を得るため、低温条件下での SO₂ 会合体の光照射実験を行った。その結果、1385 cm⁻¹ と 1411 cm⁻¹ に生成物の吸収を観測し、三酸化硫黄 SO₃ の縮重振動 ν_3 バンドと帰属した。SO₂ の解離限界以下の紫外光で SO₃ が生成する事から、SO₂ 会合体内部での協奏的光反応が示唆された [1]。SO₃ ν_3 バンドの分裂は SO₃ への SO₂ の“溶媒和”に依ると考えられるが、会合体の構造に関する知見は得られておらず、同時に生成する筈の SO が観測されなかった点についても未解明である。SO₂ 会合体については二量体(SO₂)₂ の構造がFTMW 分光等で得られているのみ [2]で、大きいクラスターについては計算化学的研究がなされているのみである [3]。

本研究では、(SO₂)_n (n=2-10)について、半経験的密度汎関数法 DFTB と minima-hopping アルゴリズムを組み合わせた最安定構造 (GM) の探索を行い、基底状態および紫外光照射後のクラスター構造に関する研究を行ったので、その結果について報告する。

【計算】

(SO₂)_n (n=2-10)の GM の初期値は分子力場法 [4]と artificial bee colony (ABC) アルゴリズム [5] を組み合わせて求めた。得られた初期構造から、量子計算ソフト CP2K [6]を用い、DFTB 法 [7]と minima-hopping アルゴリズム [8]を組み合わせ、基底状態の(SO₂)_n の最安定構造を算出した。光照射後のクラスターの構造は、三重項状態の(SO₂)_n の最安定構造で近似できると仮定した。得られた最安定構造に対し振動計算を行い、スペクトルのシミュレーション結果と観測した赤外スペクトルの比較を行った。

【結果と考察】

得られた SO₂ クラスターの構造の特徴は以下の通り。

- ・基底状態：n=1~4 については水クラスターの構造と相似形だが、n=5 はピラミッド型で水クラスターの GM [9]とは異なっていることがわかる。二量体の構造はFTMW で得られた構造と一致する。既報の構造 [3]よりコンパクトで対称性が高い。

- ・三重項状態：SO₃ と SO を含み、n>3 ではこれらが SO₂ の“溶媒和”で分離された構造

になっている (図 1)。

図 2 に三重項状態の SO₂ クラスターの振動スペクトルのシミュレーション結果を示す。SO₃ の ν₃ モードが SO₂ の“溶媒和”によって分裂する事が示され、分裂の計算値 (n=10 の場合 42 cm⁻¹) は実験値 26 cm⁻¹ とよく対応し、2つのピークの強度比も実験を再現する事がわかる。一方 SO の振動強度は小さく、観測できなかった原因としては reasonable である。

【謝辞】

本研究は、名大・産総研アライアンス事業の一環として採択された共同研究「硫黄酸化物の高感度赤外分光による太陽系内天体環境変動の解明」の一部として行われた。先の結果と合わせて、論文として発表されている [10]。

【文献】

- [1] 第 22 回分子分光研究会、L17 (2022).
- [2] Taleb-Bendiab *et al.* J. Chem. Phys. 94, 6956 (1991).
- [3] Venkataramanan, Struct. Chem. 33, 179 (2022).
- [4] Ribeiro, J. Phys. Chem. B110, 8789 (2006).
- [5] Zhang, Dolg, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 3003 (2016).
- [6] Kuehne *et al.*, J. Chem. Phys. 152, 194103 (2001).
- [7] Niehaus *et al.*, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 541, 185 (2001).
- [8] Goedecker, J. Chem. Phys. 120, 9911 (2004).
- [9] Gadre *et al.*, Chem. Rev. 114, 12132 (2014).
- [10] Ito *et al.*, Chem. Phys. Lett. 829, 140742 (2023).

