

平成 22 年 4 月 2 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20750003

研究課題名（和文）大気化学反応における水溶液界面構造とその役割の解明

研究課題名（英文） Elucidation of Aqueous Solution Surface Structure and Its Role in Atmospheric Chemical Reaction Process

研究代表者

石山 達也 (Ishiyama Tatsuya) 東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：10421364

研究成果の概要（和文）：大気化学反応と深い関わりがある空気/硫酸水溶液界面構造を分子シミュレーションを用いて解析した。本研究の結果によると、低濃度（モル分率 0.02 程度）の硫酸水溶液表面には解離イオンによる比較的強い電気二重層構造が形成され、表面第一層にカチオン、表面数層の深さにアニオンが分布していることが明らかになった。一方、大気反応で重要な高濃度硫酸（モル分率 0.3 程度）では、低濃度の場合と同様に硫酸分子の第一段階解離はほぼ完全解離しているが、電気二重層構造は消失していくことが明らかとなった。これらの成果は、大気反応モデルの構築に有益な情報を与える。

研究成果の概要（英文）：Structure of air/aqueous sulfuric acid solution interface, which plays an important role in atmospheric chemical reaction processes, was analyzed by molecular dynamics simulations. Our simulations suggest that the aqueous sulfuric acid solution surface at low concentration condition (0.02x, x:mole fraction) has cation at topmost surface layer region and anion at submonolayer region, which forms relatively strong electric double layer structure induced by the dissociating ions. On the other hand, ions in the surface region at high concentration condition (0.3x), which is a similar concentration to the atmospheric sulfuric acid aerosols, are completely in the first dissociation process of sulfuric acid, as well as the low concentration condition. However the electric double layer structure disappears at the surface, contrary to the low concentration condition. These findings provide a physicochemical basis for the construction of the atmospheric chemical reaction model.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2008 年度 | 1,900,000 | 570,000 | 2,470,000 |
| 2009 年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 2,900,000 | 870,000 | 3,770,000 |

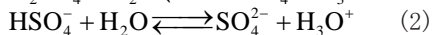
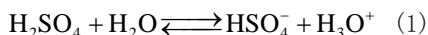
研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面・界面

1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化への懸念が世界的に高まる中、大気中での化学反応機構の解明が盛んに行われている。大気反応において気相反応のみならずエアロゾル界面での不均質反応の重要性が指摘されて以来、水溶液界面における分子種の特定や、そこでの溶質の濃度の特定といったような水溶液界面構造の問題は物理化学的興味だけにとどまらず大気科学分野においても重要課題のひとつとなっている。本研究は、大気化学において最もチャレンジングな課題のひとつである硫酸水溶液界面構造の問題を扱う。硫酸エアロゾルは中緯度成層圏に多く存在し、空気/硫酸水溶液界面はオゾン層破壊にとって重要 N_2O_5 の加水分解反応場となっている。その反応速度は界面での水とイオン種の濃度分布に依存すると考えられるが、硫酸水溶液界面構造についてはまだほとんどの事が分かっていない。例えば、硫酸は水溶液中で次のように2段階のイオン化を行うが、界面領域での酸解離定数はバルクでの値とほぼ同じと考えてよいのか、あるいは全く違うのかといったことはまだ良く分かっていない。



ここで強酸である硫酸は、バルク中では比較的低濃度(例えば $0.02x$, x :mole fraction) では第1段階(1)に対してほぼ完全解離しており、第2段階(2)に対しても比較的解離定数が大きく、 $K_{2a} = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] = 1.20 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の値が知られている。こういった界面局所構造に関する問題に対して、それを選択的にプローブできる和周波発生(sum frequency generation, SFG) 分光法を用いて、2つのグループがそれぞれ独立に硫酸水溶液に対するOH伸縮振動領域のSFGスペクトルを報告した。それらのスペクトルはほぼ同様のものであり、次のような特徴を有する。

1. 比較的低濃度(例えば $0.02x$) では、水のhydrogen bonding OH伸縮振動に由来する 3200cm^{-1} のピークが強くenhanceされ、一方で水のdangling OH伸縮振動に由来する 3700cm^{-1} のピークは減少する。

2. 比較的高濃度(例えば $0.2x$) では、上述の 3200cm^{-1} と 3700cm^{-1} のピークがほとんど消失する。

これらのスペクトルのみから界面構造を推測することは必ずしも容易ではない。現に、大気化学で重要となる比較的高濃度における上記2の特徴に対して、2グループとも異なる解釈を与えている。SFGシグナルがほとんど消失することに対して、Radugeらは $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶が表

面を覆うようになることで水の配向が打ち消されると解釈したが、Baldelliらは高濃度で $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ complexが増加し配向がrandomizeする結果であるという解釈を与えた。一方、Miyamaeらは高濃度硫酸のSO伸縮領域に対するSFGスペクトルを近年報告しており、濃度 $0.2x$ では HSO_4^- からのSFGシグナルを検出した。SOのSFGシグナルはactiveである一方、OHのSFGシグナルが消失するという状況が、どういった界面構造を反映しているのかは良く分かっていない。

2. 研究の目的

分子動力学シミュレーションにより硫酸水溶液の振動SFGスペクトルを計算することによって硫酸水溶液表面構造との関係を明らかにし、上記問題を解決する。

3. 研究の方法

振動SFGスペクトル計算には、分子の双極子モーメントや分極率が分子振動と共に変化するモデルを用いなければならない。この要請に対して、我々はCharge Response Kernel(CRK)理論をベースとした量子化学計算を用いて H_2O 、 H_3O^+ 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 H_2SO_4 に対する振動かつ分極モデルを新たに開発した。さらに、純水と低濃度($0.02x$)、高濃度($0.2x$)硫酸水溶液表面のSFGスペクトルを計算した。

4. 研究成果

まずはじめに低濃度の結果を示す。図1に、計算された純水と硫酸水溶液界面(濃度 $0.02x$)のssp分極型のSFGスペクトルを示す。ここで、図1の上側がShenらのグループの実験により

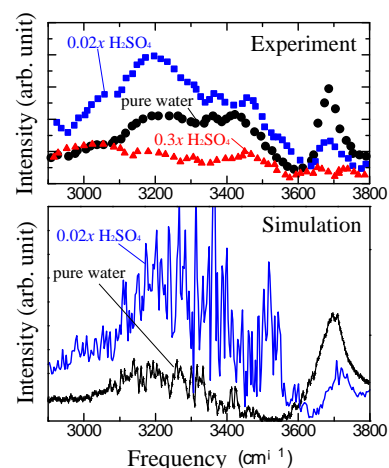
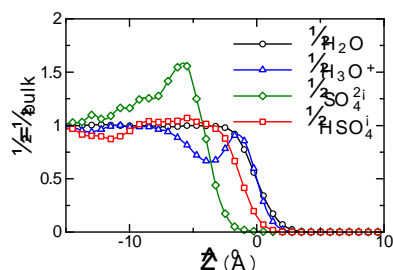


図1: The experimental (upper) and the calculated (lower) ssp polarized SFG spectrum for pure water, and H_2SO_4 solutions.

報告されたSFGスペクトルであり、下側が計算

結果である。濃度0.02xの硫酸水溶液の構成分子数としては、 $\text{H}_2\text{O}:1000$, $\text{H}_3\text{O}^+:25$, $\text{SO}_4^{2-}:5$, $\text{HSO}_4^-:15$ とした。この数は、バルクの酸解離定数を仮定した場合のものである。本シミュレーションによるSFGスペクトルは、「水のhydrogen bonding OH伸縮振動に由来する3200 cm^{-1} のピークが強くenhanceされ、一方で水のdangling OH伸縮振動に由来する3700 cm^{-1} のピークは減少する。」という実験結果をよく再現している。こういったSFGスペクトルの特徴が、こういった表面構造に対応しているのかが解くべき問題である。

図2に、計算された硫酸水溶液界面(濃度0.02x)の各構成成分に対する密度分布を示す。ここで横軸は界面垂直方向の座標を表しており、原点を水のギブス分割面位置としている。縦軸はそれぞれの成分のバルク密度で無次元化されている。本シミュレーション結果は、界面からバルクに向かって H_3O^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} の順で密度の層が形成されることを示している。 H_3O^+ は酸素上の電荷が水の酸素上の電荷と比べて小さいので、proton accepterとしては弱く、酸素を気相側に向けて表面第一層で安定に存在する。このように H_3O^+ が表面を覆うことにより、水のdangling OH伸縮振動に由来する3700 cm^{-1} のピークが打ち消される。一方、 SO_4^{2-} は2価のアニオンであり分極相互作用よりも静電相互作用が支配的となり、連続誘電体モデルに従った表面不安定型の密度分布となっている。



以上のメカニズムにより、硫酸水溶液表面では電気二重層構造が形成され、溶媒である水分子の双極子の配向は、表面からバルク方向を強く向くようになる。これが、水のhydrogen bonding OHに起因する3200 cm^{-1} のピーク強度を高める。今回本研究で扱った程度の低濃度領域では、界面での酸解離定数がバルクとほとんど同じであると仮定することは、実験によるSFGスペクトルを良く再現したという点で妥当であると言える。

一方、紙面の都合上高濃度の結果について詳細は割愛するが、高濃度硫酸水溶液の界面では、硫酸イオンは第一段階がほぼ完全解離している

ことが明らかとなった。一方、電気二重層構造は消失することも明らかになった。このことは、過去に一部で提唱されてきた非完全解離型の表面構造とは異なる結果であり、大気反応モデルの構築に有益な情報を与えるものと思われる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

1. A. Morita and T. Ishiyama, Recent Progress in Theoretical Analysis of Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy, Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有, 10, (2008), 5801.
2. T. Ishiyama and A. Morita, Vibrational Spectroscopic Response of Intermolecular Orientational Correlation at the Water Surface, The Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 113, (2009), 16299.
3. T. Ishiyama and A. Morita, Analysis of Anisotropic Local Field in Sum Frequency Generation Spectroscopy with the Charge Response Kernel Water Model, The Journal of Chemical Physics, 査読有, 131, (2009), 244714.

[学会発表] (計4件)

1. 石山達也, 硫酸水溶液表面構造と和周波発生スペクトルの分子動力学計算, 第22回分子シミュレーション討論会, 平成20年11月17日, 岡山大
2. 石山達也, 硫酸水溶液表面構造と和周波発生スペクトルの分子動力学計算, 理研シンポジウム, 平成21年3月23日, 理化学研究所(和光)
3. 石山達也, 水表面における分子間配向相関の振動スペクトル応答, 第3回分子科学討論会, 平成21年9月21日, 名古屋大学
4. 石山達也, Charge Response Kernel理論に基づく振動かつ分極水モデルの開発, 第22回分子シミュレーション討論会, 平成21年11月30日, 名古屋市中小企業振興会館

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://comp.chem.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石山 達也 (ISHIYAMA TATSUYA)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：10421364

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：