

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22750003

研究課題名（和文） 水溶性エアロゾル界面が担う大気反応過程の解明

研究課題名（英文） Elucidation of Atmospheric Chemical Reaction Processes on the Surface of Aqueous Aerosols

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）：

エアロゾル表面での大気反応と関係する水/空気界面での水の表面(水素結合)構造を、分子シミュレーションを用いた和周波振動スペクトル計算に基づき議論した。水表面における強い水素結合構造を示唆する特有のスペクトルが実験的に報告されてきたが、その発生メカニズムは明らかではなかった。本研究は、水を重水素化することによるスペクトルの変化を調べることで、この特有のスペクトルの起源を詳しく議論した。本研究の結果によると、水の重水素化にかかわらず特有のスペクトルが発生すること、スペクトル発生は界面平行方向の強い水素結合構造に由来することが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

Surface (hydrogen bonding) structures of water at water/vapor interface pertinent to atmospheric chemical reaction at aqueous aerosols are elucidated based on the theoretical calculations of sum frequency generation spectrum. Experiments have reported the spectrum suggesting the strong hydrogen bonding network characteristic to the water surface. However, the generation mechanism had been little understood for a long time. This study discussed origin of this spectrum by examining the perturbation mechanism of the spectrum at isotope diluted surface. It was found that the characteristic spectrum occurs in spite of the isotope dilution, and the spectrum originates from a strong hydrogen bonding network tangential to the surface.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 1,600,000 | 480,000 | 2,080,000 |
| 2011年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 2012年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,200,000 | 960,000 | 4,160,000 |

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

水のバルク中での水素結合構造は四面体的

であることはよく知られている。では、水素結合ネットワークが切断される界面領域の水分子は、自由エネルギーを最小化するため

どのような水素結合ネットワークを形成しているのだろうか？界面振動と周波スペクトル解析は、このような反転対称性が破れる界面領域の水素結合構造を議論するのに最も適した手法のひとつである。特に、界面での遷移双極子モーメントの方向を直接反映する二次非線形感受率の虚部 $\text{Im}[\chi]$ の測定が近年実験で可能となり、分子シミュレーションによる計算結果と直接比較することにより界面構造に関する多くの知見が得られるようになった。水表面では、水素結合していない Dangling OH と水素結合している H-bonding OH を有していることは知られている(図 1)が、特に H-bonding OH のうち低波数領域に振動成分をもつ強い水素結合構造が存在することを示唆する結果が実験により報告された(図 1 の OH(x)バンド)。分子シミュレーションでこの低波数側のスペクトルの振る舞いを再現することは容易では

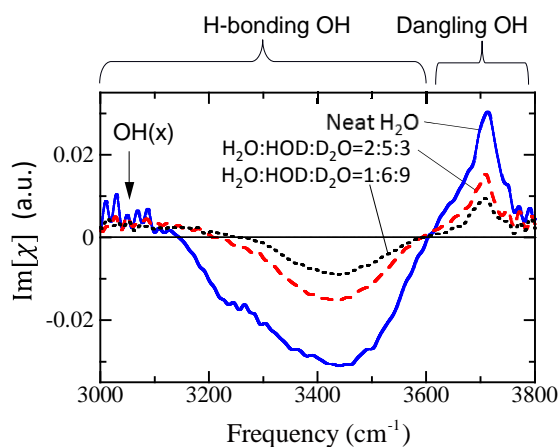


図 1: 同位体希釈した水表面での $\text{Im} \chi^{(2)}$ の実験結果.

なかった。

2. 研究の目的

本研究ではこれまで量子化学計算に基づいた水の振動かつ分極モデリングを行い、電荷移動の効果を effective にモデルに取り入れるることにより、OH(x)バンドを再現することに成功した[2]。本研究は、重水素置換された水表面スペクトルの実験と理論計算を行い、上記 $\text{Im}[\chi]$ の低波数成分が示唆する水の構造を議論することを目的としてなされたものである。

3. 研究の方法

界面構造を計算するための分子モデルとして、我々が 2007 年に開発した振動かつ分極水モデルを用い、和周波スペクトル計算には、Morita-Hynes による時間相関関数の方法を

用いた。計算結果は、理化学研究所田原分子分光研究室による実験結果と比較、検討された。

4. 研究成果

図 1 に実験による同位体希釈した水表面での $\text{Im}[\chi]$ を示す。同位体希釈を行うことにより、分子内、分子間の振動カップリングを排除することができ、それらの余分な因子を取り除くことにより界面構造を直接反映した $\text{Im}[\chi]$ を議論することが可能となる。図 1 の点線の結果は、多くの OD 伸縮振動の中に孤立した OH 伸縮振動が存在している状況に対応しており(図 2(a))、そのような状況でも OH(x)バンドは消失しないことがわかる。この結果は MD シミュレーションでも再現することができ[1]、OH(x)バンド自体は、分子内、分子間カップリングに起因して発生してい

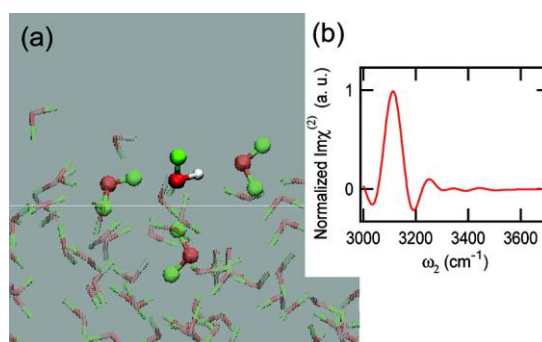


図 2(a):HOD/D₂O 混合水表面の MD スナップショット. (b):panel(a)で示された 4 分子に対して計算された $\text{Im} \chi^{(2)}$.

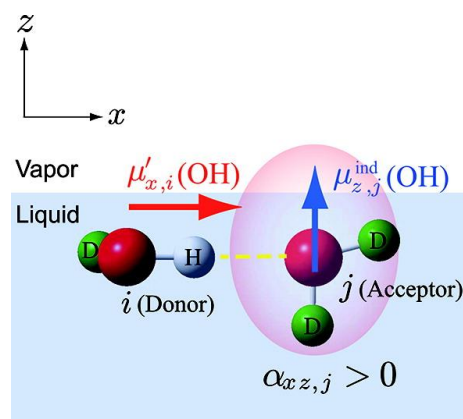


図 3: 同位体希釈した水表面における OH(x)バンドを説明する図.

るのではないことが示される。図 2(a)のように、MD シミュレーションにおいて一つの HOD 分子とその第一溶媒和殻に入っている D₂O 分子に対して Im を計算してみると、図 2(b)に

示すように低波数側で OH(x)バンドに相当する正の符号を持つスペクトルが得られる。これは、界面において OH の遷移双極子モーメントが気相側を向いていることに由来するが、図(a)では OH は界面平行方向を向いていることがわかる。この結果は、図3に示されるように、OH が界面平行方向に振動すると、アクセプター-D₂O の電子状態がその影響で揺らいで界面垂直方向に成分をもつことに由来する。このような局所場の扱いは特に界面振動スペクトルを分子シミュレーションで計算する上で重要であり、モデリングを行う上で注意を要することが明らかになった。

紙面の都合上詳細は割愛するが、本研究はこれ他にも、(1)純水表面の和周波スペクトルの量子力学/古典力学(QM/MM)計算によるはじめての報告、(2)水/電解質(NaF, Na₂SO₄)水溶液表面での電気二重層構造についての研究、(3)液液界面の構造と振動分光の研究など、多くの水溶液界面の問題に取り組み成果をあげた。

参考文献

[1] S. Nihonyanagi, T. Ishiyama, T. Lee, S. Yamaguchi, M. Bonn, A. Morita, and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 16875 (2011)

[2] T. Ishiyama, A. Morita, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 16299 (2009), *J. Chem. Phys.*, **131**, 244714 (2009)

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 14 件)

1. Daiki Suzuoka, Hideaki Takahashi, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita, Development of a Methodology to Compute Solvation Free Energies on the Basis of the Theory of Energy Representation for Solutions Represented with a Polarizable Force Field, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.137, (2012), p.214503 (10 pages). [査読有], <http://dx.doi.org/10.1063/1.4769075>

2. Tatsuya Ishiyama, Hideaki Takahashi, Akihiro Morita, Origin of Vibrational Spectroscopic Response at Ice Surface, *The Journal of*

Physical Chemistry Letters, Vol.3, (2012), pp.3001-3006. [査読有], 10.1021/jz3012723

3. Tatsuya Ishiyama, Yuji Sato, Akihiro Morita, Interfacial Structures and Vibrational Spectra at Liquid/Liquid Boundaries: Molecular Dynamics Study of Water/Carbon Tetrachloride and Water/1,2-Dichloroethane Interfaces, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.116, Iss.40, (2012), pp.21439-21446. [査読有], 10.1021/jp3073365

4. Tatsuya Ishiyama, Hideaki Takahashi, Akihiro Morita, Molecular Dynamics Simulations of Surface-Specific Bonding of the Hydrogen Network of Water: A Solution to the Low Sum-Frequency Spectra, *Physical Review B*, Vol.86, (2012) p.035408 (10 pages). [査読有], 10.1103/PhysRevB.86.035408

5. Tatsuya Kawaguchi, Kazuya Shiratori, Yuki Henmi, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita, Mechanisms of Sum Frequency Generation from Liquid Benzene: Symmetry Breaking at Interface and Bulk Contribution, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.116, Iss.24, (2012), pp.13169-13182. [査読有], 10.1021/jp302684q

6. Takako Imamura, Yuri Mizukoshi, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita, Surface Structures of NaF and Na₂SO₄ Aqueous Solutions: Specific Effects of Hard Ions on Surface Vibrational Spectra, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.116, Iss.20, (2012), pp.11082-11090. [査読有], 10.1021/jp3019777

7. Nobuaki Kikkawa, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita, Molecular Dynamics Study of Phase Transfer Catalyst for Ion Transfer through Water-Chloroform Interface,

- Chemical Physics Letters*, Vol.534, (2012), pp.19-22. [査読有], <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.03.027>
8. Tatsuya Ishiyama, Hideaki Takahashi, Akihiro Morita, Vibrational Spectrum at Water Surface: A Hybrid Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Molecular Dynamics Approach, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol.24, (2012), p.124107 (7 pages). [査読有], <http://iopscience.iop.org/0953-8984/24/12/124107>
 9. Takashi Iwahashi, Yasunari Sakai, Doseok Kim, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita, Yukio Ouchi, Nonlinear Vibrational Spectroscopic Studies on the Ionic Liquid([Cnmim]TFSA (n=4,8))/Water Interfaces, *Faraday Discussions*, Vol.154, (2012), pp.289-301. [査読有], 10.1039/C1FD00061F
 10. Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita, Takayuki Miyamae, Surface Structure of Sulfuric Acid Solution Relevant to Sulfate Aerosol: Molecular Dynamics Simulation Combined with Sum Frequency Generation Measurement, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.13, (2011), pp.20965-20973. [査読有], 10.1039/C1CP21920K
 11. Satoshi Nihonyanagi, Tatsuya Ishiyama, Touk-kwan Lee, Shoichi Yamaguchi, Mischa Bonn, Akihiro Morita, Tahei Tahara, Unified Molecular View of Air/Water Interface Based on Experimental and Theoretical $\chi(2)$ Spectra of Isotopically Diluted Water Surface, *The Journal of the American Chemical Society*, Vol.133, Iss.42, (2011), pp.16875-16880. [査読有], 10.1021/ja2053754
 12. Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita, Molecular dynamics simulation of sum frequency generation spectra of aqueous sulfuric acid solution, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.115, Iss.28, (2011), pp.13704-13716. [査読有], 10.1021/jp200269k
 13. Tatsuya Ishiyama, Vladimir V. Sokolov, Akihiro Morita, Molecular dynamics simulation of liquid methanol. II. Unified assignment of infrared, raman, and sum frequency generation vibrational spectra in methyl C-H stretching region, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.134, (2011), p.024509 (11 pages). [査読有], <http://dx.doi.org/10.1063/1.3514146>
 14. Tatsuya Ishiyama, Vladimir V. Sokolov, Akihiro Morita, Molecular dynamics simulation of liquid methanol. I. Molecular modeling including C-H vibration and fermi resonance, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.134, (2011), p.024510 (18 pages). [査読有], <http://dx.doi.org/10.1063/1.3514139>
- [学会発表] (計 10 件)
1. 石山達也, 佐藤祐史, 森田明弘, "振動スペクトルからみえる水/疎水性液体界面の構造", 第 26 回 分子シミュレーション討論会, 2012 年 11 月 26 日
 2. 石山達也, 佐藤祐史, 森田明弘, "水/疎水性液体界面の構造と振動スペクトルの多様性: 分子動力学計算から得られる知見", 分子科学討論会, 東京, 2012, 2012 年 9 月 18 日
 3. 石山達也, "水表面の振動和周波スペクトル: 分子動力学計算から得られる知見", 第 5 回 SFG 研究会, 仙台, 2012 年 3 月 10 日
 4. 石山達也, 李徳冠, 二本柳聡史, 山口祥

- 一, 田原太平, 森田明弘, "振動和周波スペクトルからみえる水表面の水素結合構造", 次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発, 第6回公開シンポジウム, 岡崎, 2012年3月5日
5. 石山達也, 李徳冠, 二本柳聡史, 山口祥一, 田原太平, 森田明弘, "振動和周波スペクトルからみえる水表面の水素結合構造", 第25回 分子シミュレーション討論会, 東京, 2011年12月5日
6. 石山達也, Vladimir V. Sokolov, 森田明弘, "液体メタノールのC-H伸縮振動領域に対する赤外吸収, ラマン, 和周波スペクトルの統一的理解", 分子科学討論会, 札幌, 2011年9月20日
7. Tatsuya Ishiyama, Understanding of Interfacial Structure and Vibrational Spectra at the Vapor/Water and Vapor/Methanol Interfaces : A Molecular Dynamics Simulation Study, CECAM 2011, Lausanne Switzerland, 2011年6月27日
8. 石山達也, 森田明弘, "空気/水界面での水分子の構造と振動分光の分子動力学計算", 次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発, 第5回公開シンポジウム, 神戸, 2011年2月22日
9. Tatsuya Ishiyama, Surface structure and vibrational spectrum at water surface:A molecular dynamics study, Pacificchem 2010, Honolulu, USA, 2010年12月15日
10. 石山達也, Vladimir V. Sokolov, 森田明弘, "メチル基の分子モデリングの開発と振動分光のMDシミュレーション", 分子科学討論会, 大阪, 2010年9月14日

[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

研究者番号:

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

()

研究者番号: