

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		硫酸エアロゾル表面における分子挙動と反応の解析			
研究テーマ (欧文) AZ		Molecular structural analysis of sulfuric acid aerosol surfaces			
研究氏 代表 者	カナ CC	姓)ミヤマエ	名)タカユキ	研究期間 B	2007 ~ 2008 年
	漢字 CB	宮前	孝行	報告年度 YR	2009 年
	ローマ字 CZ	Miyamae	Takayuki	研究機関名	
研究代表者 CD 所属機関・職名		産業技術総合研究所・主任研究員			
<p>概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)</p> <p>大気環境化学では、硫酸エアロゾルとよばれる微粒子が関与する不均質化学反応が大きな問題である。硫酸水溶液表面構造を分子レベルで解明することは、大気環境化学において重要な課題であるが、液体表面を計測する手法が限られるためこれまで長く未解明のままであった。さらに、硫酸は2段階の酸解離</p> $\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-}$ <p>を行い、その解離平衡は濃度や温度など熱力学的な条件によって変化する。しかし硫酸に限らず、水溶液のバルク(凝縮相)中での酸解離平衡が測定されている場合でも、表面での局所的な解離平衡についてはこれまで情報がなく、表面構造を理解する上での最大の困難となっていた。これは、一般的には表面とバルク中ではイオンの感じる溶媒和が異なりうるため、表面とバルクでは酸解離平衡が同じとは限らないと考えられていたからである。本研究では、この硫酸エアロゾルの表面構造解析に、モデル表面として硫酸水溶液表面を対象として用い、界面選択的な分光法である和周波発生(SFG)分光から、硫酸水溶液表面での硫酸の解離状態や硫酸分子やイオンの挙動を詳細に検討することで、大気成層圏に存在するエアロゾルの反応機構解明に重要な表面構造を確定することを目指した。</p> <p>これまで他のグループによる SFG 分光を用いた硫酸水溶液表面の解析では、硫酸水溶液表面に存在する水分子だけが測定されていた。それによると硫酸の濃度を高くなると水分子のシグナルがある濃度で消失するが、原因は不明であった。これに対し我々は従来よりも低波数領域が測定できる装置を開発し、硫酸分子やイオンの振動を直接測定することで、この表面の解明を試みた。</p> <p>得られたスペクトルを解析すると、硫酸の水溶液濃度が硫酸のモル分率 0.4 までは硫酸が解離した HSO_4^- イオンの濃度が増加するが、モル分率 0.5 以上ではこのイオン由来の振動が消失し硫酸分子のシグナルだけになってしまう。またこの強度変化は硫酸水溶液のバルクでの挙動ともよく対応していることがわかった。これは表面での解離平衡とバルク中の解離平衡に、際立った差がないことを示唆している。またこのモル分率 0.4 という濃度は表面の水分子由来のシグナルが消失する濃度であり、硫酸水溶液表面ではこれまで考えられていた表面構造モデルとは異なり、水分子と硫酸イオン HSO_4^- が共存しており、かつ特異的な水素結合ネットワークが形成されていることが示唆される結果となった。</p> <p>本研究の成果は、Phys. Chem. Chem. Phys. の 2008 年 10 巻に表紙として掲載され、Hot article として取り上げられ(http://www.rsc.org/Publishing/Journals/CP/News/2008/Miyamae.asp)、産総研の広報誌「産総研 Today」2008 年 7 月号でも紹介されている。さらに硫酸協会の機関誌「硫酸と工業」2009 年 1 月号にも「和周波分光による硫酸水溶液表面の解析」と題して解説を寄稿している。</p>					
キーワード FA	和周波発生分光法	硫酸エアロゾル	表面・界面		

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	First Acid Dissociation at an Aqueous H ₂ SO ₄ with Sum-Frequency Generation Spectroscopy							
	著者名 ^{GA}	T. Miyamae et al.	雑誌名 ^{GC}	Phys. Chem. Chem. Phys.					
	ページ ^{GF}	2010~2013	発行年 ^{GE}	2	0	0	8	巻号 ^{GD}	10
雑誌	論文標題 ^{GB}	和周波分光による硫酸水溶液表面の解析							
	著者名 ^{GA}	宮前孝行	雑誌名 ^{GC}	硫酸と工業					
	ページ ^{GF}	1~5	発行年 ^{GE}	2	0	0	9	巻号 ^{GD}	62
雑誌	論文標題 ^{GB}	硫酸エアロゾルの表面解析—エアロゾル表面で起こる不均質反応のメカニズム解明に向けて—							
	著者名 ^{GA}	宮前孝行	雑誌名 ^{GC}	産総研 Today					
	ページ ^{GF}	14~14	発行年 ^{GE}	2	0	0	8	巻号 ^{GD}	8
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

Sulfuric acid and particularly its aqueous solutions are of considerable industrial, environmental and technological importance. In particular, sulfate aerosols are known as key players in stratospheric ozone loss. Although some field observations and laboratory work corroborate this general picture, a fundamental understanding of the surface structure and the information of the ionic compositions at the surface are still lacking.

In this study, we report the first observation of a sum frequency generation (SFG) signal in the SO stretch region of the H₂SO₄ aqueous solution. Although the first investigation of the aqueous air/H₂SO₄ interface by using SFG was conducted in 1997 by two different groups independently, their interpretations of the surface structure remain controversial.

We investigated H₂SO₄ and the HSO₄⁻ ion at room temperature, primarily by examining the SFG signal dependence on the acid concentration. At concentrations of $x \leq 0.5$, the acid concentration dependence of the SFG spectra indicates that the ionic composition and first acid dissociation at the air-liquid interface are very similar to those of the bulk solution. From the analysis of our SFG data, we find the existence of the net orientation of the hydrate network at the H₂SO₄ aqueous surface. Our results explain the former SFG results and other experiments well. Our results might be a useful for studied not only in the atmospheric and environmental chemistry, but also in industrial science, materials chemistry.