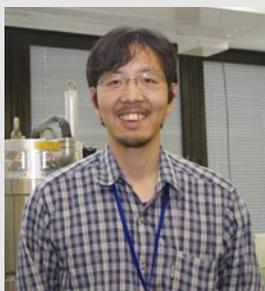


硫酸エアロゾルの表面解析

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



宮前 孝行

みやまえ たかゆき

t-miyamae@aist.go.jp

ナノテクノロジー研究部門
ナノ科学計測グループ
研究員
(つくばセンター)

1999年入所。SFG分光法は光の持つ性質を巧みに利用した分光法で固体や液体表面だけでなく、埋もれた界面の解析にも有効な手法です。SFG分光の持つポテンシャルを活かして従来の「表面」に対する概念を一新し、ナノ計測の要となる技術としてさまざまな場面で活用していきたいと考えています。

関連情報：

● 共同研究者

森田 明弘 (東北大学)、大内 幸雄 (名古屋大学)

● 参考文献

T. Miyamae, A. Morita, Y. Ouchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 2010 - 2013 (2008).

大気科学における硫酸エアロゾル

人間のさまざまな活動や火山活動などによって大気中に放出される硫黄酸化物は、硫酸エアロゾルという、硫酸水溶液の微小な液滴になって地球の成層圏や対流圏に広く分布しています。この硫酸エアロゾルは気候変動に直接影響し、また南極のオゾンホールを引き起こす極地成層圏の雲を形成する核となります。一方で、硫酸エアロゾルは地上では起こらないような化学反応を起こす反応場としても働きますが、そのメカニズムの解明は地球規模での気象予測に不可欠となっています。この反応メカニズムを知るためには、まず反応場である硫酸エアロゾル表面の構造を分子レベルで知ることが必要となりますが、液体の表面構造を知る手法はごく限られています。一方、硫酸は2段階の解離 ($\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-}$) を行い、その酸解離平衡はさまざまな条件によって変化します。しかし、表面での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最大の障害となっていました。

硫酸水溶液表面のSFG分光法

私たちはこの液体表面に対するアプローチとして、表面に存在する分子の振動だけを選択的に測定できる和周波発生 (Sum Frequency Generation, SFG) 分光法を用いてモデル水溶液の表面構造を調べました。これまでSFG分光法

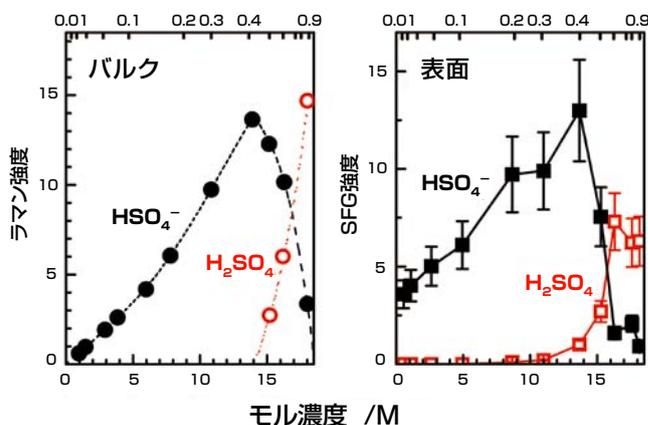
では、硫酸水溶液表面に存在する水分子だけが測定されていました。それによると、硫酸濃度が高くなると水分子のシグナルがある濃度で消失しますが、原因は不明でした。これに対し私たちは、従来よりも低波数領域が測定できる装置を開発し、硫酸分子自体からのSFGのシグナルを直接測定することに成功しました。

得られたスペクトルを解析すると、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しますが、モル分率0.5以上では硫酸分子のシグナルだけになってしまいます。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りました。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ます。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ます。

今後の展開

この結果は、硫酸種の表面での解離平衡を測定した初めての例ですが、その構造モデルを確立するために現在理論計算との比較・検討を進めています。さらに、より実際のエアロゾルに近い水溶液表面での分子の挙動をSFG分光法で測定し、エアロゾル表面での反応メカニズムの解明を目指しています。

バルクの H_2SO_4 のモル分率 x



硫酸水溶液のモル濃度に対する HSO_4^- と H_2SO_4 のラマン強度の変化 (左) と SFG 強度の変化 (右)