

2D03

和周波発生(SFG)分光法による硫酸水溶液表面の研究

(産総研¹・東北大²・分子研³・名大理⁴) ○宮前孝行¹・森田明弘^{2,3}・大内幸雄⁴

【序】硫酸水溶液の表面構造は、大気化学における硫酸エアロゾルの表面構造のモデル系として長く注目されてきている。中緯度成層圏に存在する硫酸エアロゾルは不均質反応の反応場に関わる物質として、オゾン層破壊や地球温暖化をはじめ地球規模での環境変化に様々な影響を与えている。一方で和周波発生(SFG)分光法は2次の非線型光学過程を利用した測定手法で、固体に限らず表面・界面における分子種の同定、分子配向・分子配座を知ることのできる有力な手法であるが、これまでのSFGを使った硫酸水溶液表面の研究では、何れも水のOH伸縮振動領域のみ測定で、硫酸のモル分率が0.4以上で表面のOH伸縮振動が消失するという挙動が確認されているが、この挙動に関しては2つの全く異なった解釈がなされ^{1,2)}、その表面構造は未だ明らかになっていない。また、表面での硫酸の解離がバルクと異なるのか等しいのかといった基本的な命題も未解決のままである。今回我々はこの硫酸水溶液表面について、低振動数領域でのSFG測定を行い新たな知見を得たので報告する。

【実験】SFGの測定はピコ秒モードロックNd:YAGレーザーを光源とし、AgGaS₂上もしくはGaSe上でLBO結晶からのOPO/OPGとYAGの基本波の差周波により波長可変の赤外光を取り出し、これと532nmの可視光を試料に50°と70°で入射し、発生した和周波をフィルターと分光器を通した後、PMTで検出した。レーザーの出力は1000nmでの赤外光~100μJ、可視光~1.2mJで、大気中で測定を行った。硫酸水溶液は、98%濃硫酸(和光純薬)と、純水(18MΩ·cm)を混合して作成したものを使用した。

【結果と考察】図1の硫酸イオンと硫酸イオンの化学構造からわかるように硫酸分子はC_{2v}対称であり、bisulfateイオンになるとC_{3v}、sulfateイオンではT_d対称に分子の対称性が変化し、酸解離に伴いそれぞれが与える振動数も変化する。sulfateイオンは、1104cm⁻¹にSO₃逆対称伸縮振動、981cm⁻¹にSO₄全対称伸縮振動を与え、bisulfateイオンでは、1040cm⁻¹付近にSO₃の対称伸縮、1130~1150cm⁻¹にSO₃逆対称伸縮が現れる。また硫酸分子では1160cm⁻¹にSO₂対称伸縮、1360cm⁻¹にSO₂逆対称伸縮が存在する³⁾。これらのピーク挙動をSFGで見ることによって表面での原理的に硫酸分子種の解離状態を特定することが可能となる。

図2に硫酸水溶液の濃度を変えて測定したSFGスペクトルを示す。測定は全てSSP(SFG; S偏光、VIS; S偏光、IR; P偏光)で行った。硫酸水

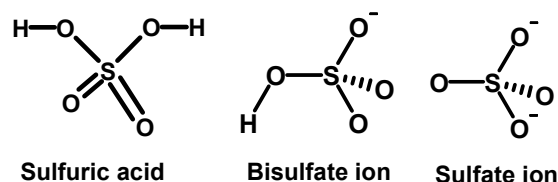


図1 硫酸分子と硫酸イオンの化学構造

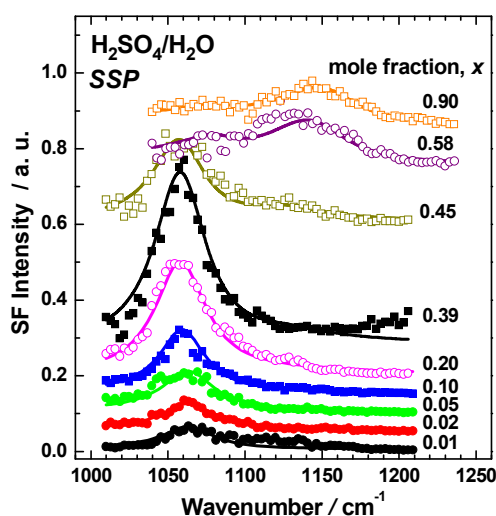


図2 SFG spectra of H₂O/H₂SO₄ solutions at the air/liquid interface.

溶液の濃度がモル分率で0.4までの領域では、 1060cm^{-1} にピークが見られ、その強度は増加して行く。その後濃度が増加するとこのピーク強度は急速に減少し、変わって 1150cm^{-1} に別のブロードなピークが現れる。重水素化した硫酸と重水の混合溶液を用いた測定から、両者のピークはそれぞれ、bisulfate イオンの SO_3 対称伸縮と硫酸分子の SO_2 対称伸縮に帰属された。それぞれのスペクトルからピーク強度の濃度変化をプロットしたのが図3である。比較のために Raman の測定結果によるそれぞれの化学種の存在比をあわせて載せてある⁴⁾。まず Raman の結果と SFG とを比較して

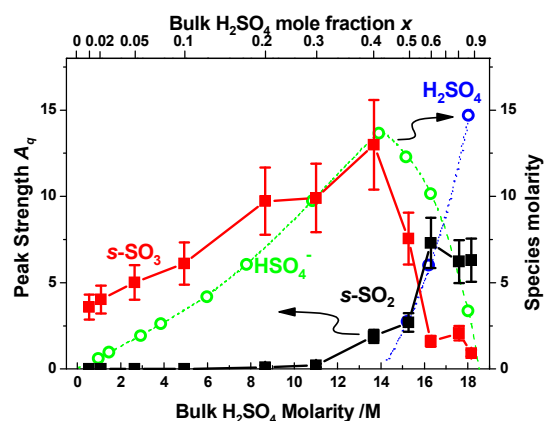


図3. Strengths of the $s\text{-SO}_3$ and $s\text{-SO}_2$ peaks (filled squares) of the SFG of $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ solutions and the bulk concentration of HSO_4^- and H_2SO_4 species from the Raman data (open circles) as functions of acid concentration.

考察すると、Raman の測定で bisulfate イオンの濃度の増加及び減少(図3の緑線)と SFG の bisulfate イオンのピーク強度の増加及び減少(赤線)の傾向は比較的良い一致を示しており、バルクでの硫酸の酸解離と表面での解離については大きな違いがなく、バルクとほぼ同じ濃度で硫酸の第一解離が起こっていることがわかる。ただし SFG では bisulfate イオンのピーク強度は単調に増加するのではなく、モル分率が0.2から0.4の領域で若干特異な挙動をしており、これは水溶液の表面構造に何らかの特異な変化が現れたためであると推測される。また、SFG と Raman 両者とも硫酸のモル分率が0.4以上で硫酸分子由来のピークが現れているが、Raman ではその存在比は濃度の上昇とともに増加していくのに対して、SFG ではモル分率0.6以上ではほぼ一定値をとっている。このことは硫酸の濃度がモル分率0.6以上では、表面は解離していない硫酸分子に覆われていることを示している。

SFG では面内に異方性がない場合、表面法線方向に配向している分子種が存在している場合にその分子種の振動に共鳴してピークが検出される。SFG で bisulfate イオンと硫酸分子の振動が明瞭に見えていることから表面ではこれらの分子種が何らかの配向を有していることを示唆している。当日は硫酸水溶液表面の構造についても議論を行う。

- (1) C. Radüge, V. Pflumio, Y. R. Shen, *Chem. Phys. Lett.*, **274** (1997) 140.
- (2) S. Baldelli, C. Schnizer, M.J. Shultz, D. J. Cambell, *J. Phys. Chem.*, **B 101** (1997) 10435.
- (3) A. B. Horn, K. J. Sully, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 3801.
- (4) T. F. Young, L. F. Maranville, H. M. Smith, in *The Structure of Electrolytic Solutions*; J. H. Hamer, Ed, John Wiley & Sons: New York, 1959; pp 35–63.