

硫酸エアロゾル表面における取り込み反応への有機化合物の影響

(東北大院・理) ○坂口俊, 森田明弘

Effect of organic compounds to mass accommodation reaction
in sulfuric acid aerosol surface

(Tohoku Univ.) ○Suguru Sakaguchi, Akihiro Morita

【序】硫酸エアロゾルは大気中で多く見られ、不均一反応の反応場であることが知られている。またこの硫酸エアロゾル界面はしばしば有機化合物に覆われていることが知られ、実際に有機物に覆われた界面を通した不均一反応を理解することが必要である。一般に単分子膜は表面での物質透過を大きく阻害することが知られている。Nathanson らは、「硫酸水溶液界面においてブタノール膜が水の蒸発速度にほとんど影響を与えない」という結果を発見した¹。純粋な水界面に存在するブタノール膜は、水分子の透過を阻害することが分子動力学シミュレーションの結果より指摘されている²ので、この Nathanson らの実験結果は硫酸水溶液界面での分子の透過の様子が純水と比べて異なる要因を持っていることを示唆している。

これより本研究では硫酸水溶液が水分子の取り込みに与える影響を明確にすることに焦点をおいて研究を行った³。実験で用いられた硫酸水溶液は 74w% の非常に濃度の高いものであり、この場合硫酸水溶液に含まれるアルコールの一部はプロトン化されていることが知られている。これより、硫酸水溶液界面での水の蒸発速度の実験結果は

- ① 硫酸が存在することによる水分子蒸発への影響
- ② 硫酸水溶液によってプロトン化したブタノール膜による影響

であると考えられる。しかしながら、実験からではこの違いを解析することは難しい。そこで本研究は、これらの硫酸水溶液の影響を Molecular Dynamics (MD) を用いて理解することを目標とした。

【シミュレーション概要】本研究は、古典的 MD の手法を用いて、実際に硫酸水溶液界面に $n=4$ のブタノール単分子膜を形成させ解析を行った。蒸発速度を計算するためには、MD では気相側からの水分子の取り込みの過程を計算すればよく、特に取り込み確率 α (= 液相に取り込まれた粒子数 / 界面に衝突した粒子数) が界面の蒸発速度を決定する物理量となりこれを実験結果と比較していく。①の影響を調べるために、溶液の異なる系での取り込み確率を、②のために、表面を覆うブタノール膜の組成の異なる系での取り込み確率を測定した。具体的に計算を行った系は計 4 種で、**i**:硫酸水溶液界面のみ **ii**:硫酸水溶液/Butanol **iii**:硫酸水溶液/1-Butanol + プロトン化された Butanol **iv**:水/Butanol である。①では **ii**, **iv** のシミュレーションの結果を、②では **ii**, **iii** の結果を比較することによってその効果を取り出して解析できると考えた。分子モデルとしては、水分子は TIP4P モデル、アルコールは TraPPE-UA モデル、硫酸イオンおよびオキソニウムイオンは石山らのモデル⁵、プロトン化ブタノールは自作したモデルを利用した⁴。

【結果】表 1 に界面 i~iv での取り込み確率の計算結果をまとめた。表より、界面 ii と iv の取り込み確率 α に大きな違いは見取れない。一方、界面 ii と iii の間には α に変化が現れた。つまり、序で問題提起した硫酸水溶液界面での蒸発速度の変化は、②のプロトン化したブタノールの効果であることがわかる。

次に、ii と iii 界面での水分子の取り込みに関して詳細な解析を行った。図 1 は界面 ii,iii での水分子取り込みのトラジェクトリの解析結果をまとめたものである。ここで、取り込まれなかった、 $1-\alpha$ にあたる分子に着目すると、iii の界面において thermal desorption の分子の割合が減少していることがわかる。Thermal desorption と direct recoil の定義は図 2 にまとめた。つまり、ブタノールのプロトン化によって衝突する水分子の界面での熱緩和が起りやすくなったことで、取り込み確率が上昇することがわかる。

結論として、「硫酸水溶液界面でのブタノール膜の取り込みの要因として、硫酸水溶液によってプロトン化したブタノール膜が表面でランダムな構造をとることにより、取り込まれる分子の熱緩和が起りやすくなることが重要である」ということがわかった。

当日は、熱緩和の詳細および、界面での構造を含めて発表を行う。

界面	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
Bulk の溶液	硫酸水溶液	硫酸水溶液	硫酸水溶液	水
表面を覆う有機物	なし	BuOH	BuOH+BuOH ₂ ⁺	BuOH
取り込み確率 α	0.993	0.604	0.737	0.578

表 1 界面 i~iv での取り込み確率 α のシミュレーション結果³

【参考文献】

1. Lawrence, J. R.; Glass, S. V.; Nathanson, G. M. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 7449.
2. Sakaguchi, S.; Morita, A. *J. Chem. Phys.*, **2012**, *137*, 064701.
3. Sakaguchi, S.; Morita, A. *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 4602.
4. Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 13074.

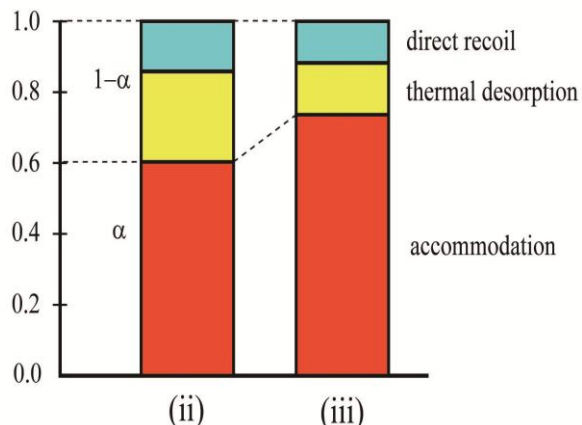


図 1 界面 ii,iii での気相から衝突した水分子のトラジェクトリー解析³

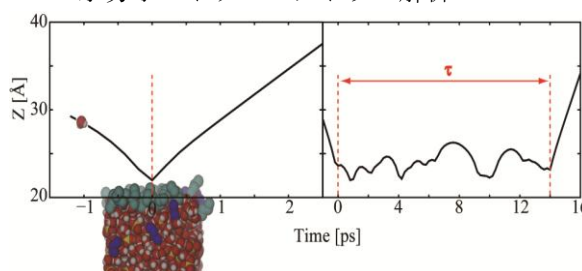


図 2 気相から衝突した水分子のトラジェクトリー界面に存在する時間で二種類に分類した³
(左図) Direct recoil: 衝突後すぐに弾かれるもの
(右図) Thermal desorption: 衝突後ある程度の時間界面に存在するが、熱平衡に達することができずに気相にもどるもの