研究成果報告書 科学研究費助成事業



令和 3 年 5 月 2 7 日現在

研究種目: 挑戦的研究(萌芽)
研究期間: 2019~2020
課題番号: 19K22901
研究課題名(和文)大気エアロゾル・海洋表面マイクロ層における光反応の実験的解明への挑戦
研究課題名(英文)An experimental approach towards understanding the photochemistry occurring at the air/aerosol interface and sea surface microlaver
四 交代主老
MTTIV24日
初為 召也(nama, Tetsuya)
車 古大学・大学院総合文化研究科・准教授
研究者番号:20579172
交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文): 液体試料(ノナン酸)に紫外光レーザーを照射し,生成したOHラジカルをレーザー 誘起蛍光法で直接検出する装置を作製した.また新たな研究として,偏光赤外外部反射分光法を用いて,これま で非破壊その場分析が困難であった生きたヒトの表皮(生体表面)に吸着した微量な薬剤(ナノスケールの厚さ の薄膜)の分子配列と分子配向を10分程度で分析する方法を開発した.偏光赤外外部反射分光法は水の界面に存 在する界面活性な有機分子の膜(ラングミュア膜やギブズ膜)にも応用可能であるため,今後,海洋表面マイク 口層やエアロゾル界面の研究に偏光赤外外部反射分光法を用いることで新たな知見が得られる可能性が高い.

研究成果の学術的意義や社会的意義 本研究で,液体界面の光反応実験装置に加えて,新たに開発した「偏光赤外外部反射分光法による生体表面分 析法」は,高強度レーザーやイオン,電子などの高エネルギー粒子を使わない安価な非破壊分析法でありなが ら,高感度(10 nm以下の薄膜を高いシグナル/ノイズ比で測定できる),測定対象が幅広い(ヒトの表皮や葉の クチクラなどの生体表面を測定可能)という特徴を持つため,今後の産業界への貢献が大きく期待できる分析法 である.本研究と物性分析法(撥水性や保水性を調べる場合は接触角測定など)を組み合わせることで,新し い材料の設計・開発への応用につながると期待される.

研究成果の概要(英文): We have developed an instrument for direct detection of desorption of OH radicals in the ultraviolet photolysis of liquid nonanoic acid by using laser-induced fluorescence technique.

Moreover, we developed a novel method for in vivo structural analysis of nanometer-thick films of chemical agents adsorbed on the human skin surface using polarized infrared external reflection (PIR-ER) spectroscopy. We showed that the PIR-ER spectra provide rich information about the molecular conformation (highly packed all-trans zigzag or disordered gauche conformation) and orientation (perpendicular or parallel to the skin) of the thin films of stearyl alcohol, which is a common ingredient in cosmetics and drugs.

研究分野: 宇宙惑星科学

キーワード: 海洋表面マイクロ層 大気エアロゾル クチクラ層 表皮 赤外分光法 光化学反応 気液界面 レーザー誘起蛍光法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

地球環境では、気相・液相・固相に加え、大気エアロゾル や海洋表面マイクロ層(Sea surface microlayer. 海洋表面から 1-1000 µm の領域)など、界面(とくに気液界面)において 複雑な化学反応がおきており、エアロゾルの物理化学的性 質(放射強制力や毒性)や大気-海洋間の物質循環に大き な影響を与えている.

とくに近年,気液界面での有機物の光反応が注目されている.例えば,ノナン酸[CH₃(CH₂),COOH]は大気エアロゾルや海洋表面マイクロ層に存在する代表的な有機物であり,近年,太陽光を吸収することによって,「大気の掃除屋」とも呼ばれる大気化学で最も重要なラジカルの1 つであるOH が生成すると考えられている.

$CH_3(CH_2)_7COOH + hv \rightarrow CH_3(CH_2)_7CO + OH ?$

OH は大気中のほぼ全ての分子と反応し、その寿命を決めることから"大気の掃除屋"として知られている大気化学で最も重要なラジカルであるが、液体のノナン酸界面の光分解による OH 生成についての実験的な証拠はまだない.

2. 研究の目的

そこで本研究では、ノナン酸に紫外光レーザーを照射し、 生成した OH ラジカルをレーザー誘起蛍光(Laser-induced fluorescence, LIF)法で直接検出し、OH 生成の実効的な量子 収率を明らかにすることを目的とする.

いっぽうで,研究代表者が2020年1月1日に北海道大学 から東京大学へ異動となったため,研究期間中に実験装置 の解体・移設をおこなう必要が生じた.そこで,限られた 時間の中で,赤外分光法による予察的な研究をおこなった ところ,興味深い成果が得られたので,以下に「赤外分光 法による生体表面の非破壊その場分析法の開発」として, ここに報告する.その後,「LIF法による液体界面の光化学 反応により生じたラジカルの直接検出装置の開発」につい て述べる.

3. 研究の方法

ヒトの皮膚の最表面を覆う表皮は、人体を物理的損傷や紫外光照射、ウイルス を含む病原体から守るバリアとして機能 し、体内の水分量を制御する役割も担う 極めて多機能な器官である.また、ヒトの 表皮は、薬剤(軟膏・クリーム剤・液剤な どの外用剤)や化粧品(保湿剤や日焼け止 めなどを含む)など、日常的に多種多様な 化学物質が吸着している.さらに近年、大 気汚染物質(オゾンや OH など)のヒト への健康影響を理解するために、表皮に おける大気汚染物質の化学反応が着目さ れている(Pöschl and Shiraiwa, Chem. Rev. 2015, 115, 4440.).

しかし、ヒトの表皮に吸着した化学物 質の吸着構造や化学反応などについて知 見は極めて少ない.この一因として、表皮 表面を非破壊その場分析する手法がない



図1: (A) 空気/薄膜/基板(3層系) での偏光赤外外部反射測定の 模式図. θ_1 は赤外光の入射角 を表す.両矢印 E_p は p 偏光測 定における電場ベクトルを表 しており,電場はx方向(E_{px})と z方向(E_{px})の成分に分割でき る. s 偏光測定では,電場はy方 向成分のみである($E_s = E_{sy}$). \otimes は入射面(紙面)に垂直かつ基 板に平行であることを示して いる. (B) 表皮に薬剤の薄膜を 形成し, s 偏光または p 偏光の 赤外光で反射測定をおこなう.



図 2:ヒトの表皮に吸着した分子 (ステアリルアル コール) について偏光赤外外部反射測定をおこな っている写真. FT-IR はフーリエ変換型赤外分光 器, MCT は検出器を示す.

ことが挙げられる.これまで用いられてきた質量分析法や顕微観察では,溶媒による試料抽出や 観察のための切片試料の調整など,分析や観察のために試料の前処理が必要であるため本質的 に破壊分析である.そのため,化学物質がヒトの表皮で実際にどのように配列,配向しているか については、今に至るまでほとんどわかっていない.

そこで研究代表者は「偏光赤外外部反射分光法 (polarized infrared-external reflection spectroscopy)」を 用いて,生きたヒトの表皮に対して何ら前処理を必要 とせず,表皮に吸着した微量な薬剤(厚さ5nmの薄膜 =2分子層)の分子配列と分子配向を10分程度で非破 壊その場分析する方法を開発した(図1,2)

偏光赤外外部反射分光法では、「空気(屈折率 n_1)/ 薄膜試料(屈折率 n_2)/誘電体基板(屈折率 n_3)」とい う3層系についての赤外スペクトル測定を考える(図 1A). ヒトの表皮に吸着した分子を測定する場合、吸着 分子が薄膜試料に該当し、ヒトの表皮が基板に該当す る.空気、吸着分子、ヒトの表皮では屈折率が異なる ため、それぞれの界面で光の反射がおきる.反射測定 による薄膜の光吸収の度合いは以下の「反射吸光度 (A)」で表される.

$$A = -\log_{10} \frac{R^{\rm S}}{R^{\rm BG}} \tag{1}$$

R^{BG}とR^Sはそれぞれ分子を吸着させていない裸の表皮の反射光強度(バックグラウンド測定)と,分子が吸着した表皮の反射光強度(サンプル測定)である.本研究では,化粧品や外用剤の基剤として広く用いられるステアリルアルコール[CH₃(CH₂)₁₇OH]のエタノール溶液(0.5 wt%)を表皮(羽馬哲也の左手,図 2)に滴下することで薄膜を作製した(図 1B と 図 2).

「空気/薄膜試料/基板」という3層系における光の吸収・反射現象は多重反射を考慮する必要性などから計算は複雑であるが、s偏光または p偏光測定における反射吸光度(それぞれ $A_s \ge A_p$)は、ランベルト-ベール則とは異なる以下の式で表される.

$$A_{sy} = -\frac{4}{\ln 10} \left(\frac{\cos \theta_1}{n_3^2 - 1} \right) n_2 \alpha_{2y} d$$
 (2)

$$A_{\rm sz} = 0 \tag{3}$$

$$A_{\rm px} = \frac{4}{\ln 10} \left(\frac{\cos \theta_1}{\zeta_3^2 / n_3^4 - \cos^2 \theta_1} \right) \left(\frac{\zeta_3^2}{n_3^4} \right) n_2 \alpha_{2\rm x} d \tag{4}$$

$$A_{\rm pz} = -\frac{4}{\ln 10} \left(\frac{\cos \theta_1}{\zeta_3^2 / n_3^4 - \cos^2 \theta_1} \right) \left[\frac{\sin^2 \theta_1}{(n_2^2 + k_{2z}^2)} \right] n_2 \alpha_{2z} d \ (5)$$

ここで $\zeta_3 = n_3 \cos \theta_3$, $\alpha_{2i} = 4\pi k_{2i}/\lambda$ であり, $\alpha_{2i} \geq k_{2i}$ (*i* = *x*, *y*, and *z*) は *x*, *y*, *z* 方向における薄膜試料の吸光係 数と消衰係数と呼ばれる.また, A_s は A_{sy} , A_{sz} に, A_p は A_{px} , A_{pz} に分かれている.つまり反射吸光度 $A_s \geq A_p$ は基 板に平行(*x* $\geq y$)な成分と基板に垂直(*z*)な成分に分割さ れており「表面選択則」と呼ぶ.式(2)-(5)は、空気、吸 着分子,表皮の光学定数を用いて計算することができ、 表皮に吸着した分子の薄膜の赤外スペクトルから、分 子配列や分子配向に関する情報を得ることができる.

4. 研究成果

4.(1)赤外分光法による生体表面の非破壊その場分析法の開発

図3にステアリルアルコール1分子層(*d*=2.5 nm)の対称伸縮振動バンド[*v*s(CH₂)]の*A*_{sy}, *A*_{pz}, *A*_{pz} について計算した結果を示す.s 偏光測定では,電場は*y*方向成分のみであるため(図1A),薄膜 内の薬剤分子の基準振動のうち基板に平行な成分だけがスペクトルに表れる(式2と3).また*A*_{sy} は負の反射吸光度を示す(反射光が強まる)というランベルト-ベール則では理解できない現象 を呈する.実際に,応募者の左手の表皮に作製したステアリルアルコールの薄膜について s 偏光 測定をおこなったところ,負の反射吸光度を意味する下向きのピークが現れた[図4(b)].この結 果は,ヒトの表皮という荒れた表面を基板としても,3層系の理論計算(式(2))が成り立ってい ることを明示している.この結果は,入射角の大きな(76°)斜入射測定することで拡散反射成分を 除きつつ,正反射成分のみを選択的に検出することで達成できたものである.



図 3: 空気/ステアリルアルコール の薄膜(d = 2.5 nm)/ヒトの表皮の 3 層系におけるステアリルアルコール の対称伸縮振動バンド[v_s (CH₂) at 2849 cm⁻¹($\lambda = 3.5 \mu$ m)]の A_{sy} , A_{px} , A_{pz} の計算結果. 空気, ステアリン酸, 表皮の屈折率はそれぞれ $n_1=1$, $n_2=1.43$, $n_3=1.47$ とし, ステアリル アルコールの v_s (CH₂)バンドに典型 的な吸収係数 ($k_{2x}=k_{2y}=0.3$, $k_{2z}=$ 0.6) を用いた.



図 4: 偏光赤外外部反射分光法で得た生きたヒトの表皮上のステアリルアルコールの赤外スペクトル. (a), (b)はそれぞれ p 偏光測定と s 偏光測 定で得た赤外スペクトルを示す. 4 つの破線は左から 2924, 2917, 2855, 2849 cm⁻¹を示す. 炭素鎖が all-trans zigzag 型の構造の場合 2917, 2849 cm⁻¹にバンドのピークが現れる. い っぽう,炭素鎖が乱雑な gauche (ゴ ーシュ)型の場合, 2855 cm⁻¹と 2924 cm⁻¹に現れる. 赤色のスペクトルは s 偏光測定のスペクトルを p 偏光測 定のスペクトルと比較するために 反転させたもの.

これらのピークは炭素鎖の CH2 基の vs(CH2)バンド(2849 cm⁻¹)と反対称伸縮振動[va(CH2)]バン

ド (2917 cm⁻¹)に対応する.これらのピーク位置から,ステアリルアルコールの炭素鎖は生きた ヒトの表皮において all-trans zigzag 型の構造であること,つまり炭素鎖は表皮で高密度かつ秩序 正しくパッキングしていることを世界で初めて明らかにした(図 5).

p 偏光測定では、電場はx 方向(E_{px})とz 方向(E_{pz})に分割 できるため、基板に垂直な分子の振動も平行な振動も両 方がスペクトルに観測される(図 1A と 3).本研究の入射 角(76°)は Brewster 角(56°)より大きいため、

1) 基板に平行な振動は正の吸光度のピーク(A_{px},式4)
 2) 基板に垂直な振動は負の吸光度のピーク(A_{pz},式5)
 となって観測される(図3). 入射角が Brewster 角より小さ

となって観測される(図 5). 八州角が Brewster 角より小さい場合は, ピークの正負が入れ替わる. つまり p 偏光測 定では,得られた赤外スペクトルのピークが上向きか下 向き(正か負)かで,薄膜内の分子配向(振動の向き) についての情報を官能基レベルで得ることができる.

実際に、図4(a)のステアリルアルコールの p 偏光測定の スペクトルを見てみると、v_s(CH₂)バンドと v_a(CH₂)バンド はともに正の(上向きの)ピークである.この結果は、 v_s(CH₂)バンドと v_a(CH₂)バンドが表皮(基板)に対して平行 に振動していることを示している.この条件を満たす炭 素鎖の向きは、炭素鎖が表皮に対して垂直に立っている



ステアリルアルコールの炭素鎖: all-trans zigzagかつ垂直配向

図 5: 生きたヒトの表皮に吸着 したステアリルアルコールの薄 膜の分子配列と分子配向.

ときのみであるため(図 5),ステアリルアルコールの炭素鎖は表皮に対して垂直に配向している と結論付けることができた.さらに、ステアリルアルコールでは p 偏光と s 偏光スペクトルが よく似ている[図 4(a)と(b)].この結果も、all-trans zigzag の炭素鎖が表皮に対してほぼ完全に垂 直配向していることを明示している.

本研究で開発した偏光赤外外部反射分光法はヒトの表皮だけでなく,水の界面に存在する界 面活性な有機分子の膜(ラングミュア膜やギブズ膜)などにも応用可能であるため,今後,偏光 赤外外部反射分光法が海洋表面マイクロ層やエアロゾル界面でおこる化学反応の研究手法とし て発展する可能性が高い.

4. (2) LIF 法による液体界面の光化学反応により生じたラジカルの直接検出装置の開発

2020年1月に研究代表者が東京大 学に異動したのち,LIF法による液 体界面の光化学反応実験装置の開発 も順調に進んでいる(図6).

現在,おおよそ装置の開発は終わ り,液体ノナン酸の光反応について 実験を進められる段階に到達した. 今後は,まずは液体ノナン酸が強く 光吸収をおこす 213 nm(YAG レーザ ーの 5 倍波で発振)で光反応を誘起 し,ノナン酸の光分解により気相へ 放出された OH を LIF 法により直接 検出を試みる予定である.

予察的な実験結果としては,液体 ノナン酸をガラス容器やスライドガ ラスなどに保持して,213 nm を照射 すると,ガラスからの蛍光が大きな ノイズ源となることがわかってい



図 6: 開発した液体界面の光化学反応実験装置の写真

る. このことはガラスの材質が石英ガラスであっても同様で、液体試料を保持する容器や基板の 選定が重要となる. さまざまな材質の容器や基板について検討した結果、シリコン基板であれば 213 nm を照射しても、蛍光によるノイズの寄与は無視できるほど小さいことがわかったため、 今後はシリコン基板上に液体ノナン酸を滴下し、213 nm の照射実験を行う予定である.

5.主な発表論文等

【雑誌論文】 計14件(うち査読付論文 14件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件)

1.著者名	4.巻
Okoda et al. (著者69人中,羽馬は27番目)	910
2.論文標題	5 . 発行年
FAUST. II. Discovery of a Secondary Outflow in IRAS 15398?3359: Variability in Outflow Direction during the Earliest Stage of Star Formation?	2021年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
The Astrophysical Journal	11(13pp)
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.3847/1538-4357/abddb1	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	該当する

1.著者名 Nakano Hideyuki、Hirakawa Naoki、Matsubara Yasuhiro、Yamashita Shigeru、Okuchi Takuo、Asahina Kenta、Tanaka Ryo、Suzuki Noriyuki、Naraoka Hiroshi、Takano Yoshinori、Tachibana Shogo、Hama Tetsuya、Oba Yasuhiro、Kimura Yuki、Watanabe Naoki、Kouchi Akira	4.巻 10
2.論文標題	5 . 発行年
Precometary organic matter: A hidden reservoir of water inside the snow line	2020年
3. 雑誌名	6.最初と最後の頁
Scientific Reports	7755(13pp)
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1038/s41598-020-64815-6	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また一子の予定である)	-

1.著者名	4.巻
Niinomi Hiromasa, Yamazaki Tomoya, Nada Hiroki, Hama Tetsuya, Kouchi Akira, Okada Junpei T.,	11
Nozawa Jun, Uda Satoshi, Kimura Yuki	
2.論文標題	5 . 発行年
High-Density Liquid Water at a Water?Ice Interface	2020年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
The Journal of Physical Chemistry Letters	6779 ~ 6784
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acs.jpclett.0c01907	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

1.著者名	4.巻
Hama Tetsuya、Ishibashi Atsuki、Kouchi Akira、Watanabe Naoki、Shioya Nobutaka、Shimoaka	11
Takafumi, Hasegawa Takeshi	
2.論文標題	5 . 発行年
Quantitative Anisotropic Analysis of Molecular Orientation in Amorphous N2O at 6 K by Infrared	2020年
Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
The Journal of Physical Chemistry Letters	7857 ~ 7866
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acs.jpclett.0c01585	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

1.著者名 Bianchi et al.(著者66人中,羽馬は30番目)	4.巻 498
2 . 論文標題 FAUST I. The hot corino at the heart of the prototypical Class I protostar L1551 IRS5	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters	6 . 最初と最後の頁 L87~L92
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1093/mnrasl/slaa130	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1.著者名 Hama Tetsuya、Kouchi Akira、Watanabe Naoki、Shioya Nobutaka、Shimoaka Takafumi、Hasegawa Takeshi	4.巻 266
2.論文標題 In vivo characterization of the structures of films of a fatty acid and an alcohol adsorbed on the skin surface	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Biophysical Chemistry	6 . 最初と最後の頁 106459(14pp)
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bpc.2020.106459	▲ 査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1.著者名 Miyazaki A.、Watanabe N.、Sameera W. M. C.、Nakai Y.、Tsuge M.、Hama T.、Hidaka H.、Kouchi A.	4.巻 102
 著者名 Miyazaki A.、Watanabe N.、Sameera W. M. C.、Nakai Y.、Tsuge M.、Hama T.、Hidaka H.、Kouchi A. :論文標題 Photostimulated desorption of OH radicals from amorphous solid water: Evidence for the interaction of visible light with an OH-ice complex 	4 . 巻 ¹⁰² 5 . 発行年 2020年
 著者名 Miyazaki A., Watanabe N., Sameera W. M. C., Nakai Y., Tsuge M., Hama T., Hidaka H., Kouchi A. 2.論文標題 Photostimulated desorption of OH radicals from amorphous solid water: Evidence for the interaction of visible light with an OH-ice complex 3. 雑誌名 Physical Review A 	4 . 巻 102 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 052822(10pp)
 1.著者名 Miyazaki A., Watanabe N., Sameera W. M. C., Nakai Y., Tsuge M., Hama T., Hidaka H., Kouchi A. 2.論文標題 Photostimulated desorption of OH radicals from amorphous solid water: Evidence for the interaction of visible light with an OH-ice complex 3.雑誌名 Physical Review A 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physreva.102.052822 	 4 . 巻 102 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 052822(10pp) 査読の有無 有
 1.著者名 Miyazaki A.、Watanabe N.、Sameera W. M. C.、Nakai Y.、Tsuge M.、Hama T.、Hidaka H.、Kouchi A. 2.論文標題 Photostimulated desorption of OH radicals from amorphous solid water: Evidence for the interaction of visible light with an OH-ice complex 3.雑誌名 Physical Review A 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physreva.102.052822 オープンアクセス オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 	4 . 巻 102 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 052822(10pp) 査読の有無 有 国際共著 -
1.著者名 Miyazaki A.、Watanabe N.、Sameera W. M. C.、Nakai Y.、Tsuge M.、Hama T.、Hidaka H.、Kouchi A. 2.論文標題 Photostimulated desorption of OH radicals from amorphous solid water: Evidence for the interaction of visible light with an OH-ice complex 3. 雑誌名 Physical Review A 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physreva.102.052822 オープンアクセス オープンアクセス 1. 英者名	4 . 巻 102 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 052822(10pp) 査読の有無 有 国際共著 -
1. 著者名 Miyazaki A., Watanabe N., Sameera W. M. C., Nakai Y., Tsuge M., Hama T., Hidaka H., Kouchi A. 2. 論文標題 Photostimulated desorption of OH radicals from amorphous solid water: Evidence for the interaction of visible light with an OH-ice complex 3. 雑誌名 Physical Review A 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physreva.102.052822 オーブンアクセス オープンアクセス 1. 著者名 Tsuge Masashi, Nguyen Thanh, Oba Yasuhiro, Hama Tetsuya, Kouchi Akira, Watanabe Naoki	 4 . 巻 102 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 052822(10pp) 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 760
1.著者名 1.著者名 Miyazaki A., Watanabe N., Sameera W. M. C., Nakai Y., Tsuge M., Hama T., Hidaka H., Kouchi A. 2.論文標題 Photostimulated desorption of OH radicals from amorphous solid water: Evidence for the interaction of visible light with an OH-ice complex 3.雑誌名 Physical Review A 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physreva.102.052822 オープンアクセス オープンアクセス オープンアクセス パーズシアクセス 1.著者名 Tsuge Masashi、Nguyen Thanh、Oba Yasuhiro、Hama Tetsuya、Kouchi Akira、Watanabe Naoki 2.論文標題 UV-ray irradiation never causes amorphization of crystalline C02: A transmission electron microscopy study	 4 . 巻 102 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 052822(10pp) 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 760 5 . 発行年 2020年
1.著者名 Miyazaki A., Watanabe N., Sameera W. M. C., Nakai Y., Tsuge M., Hama T., Hidaka H., Kouchi A. 2.論文標題 Photostimulated desorption of OH radicals from amorphous solid water: Evidence for the interaction of visible light with an OH-ice complex 3. 雑誌名 Physical Review A 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physreva.102.052822 オープンアクセス オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Tsuge Masashi、Nguyen Thanh、Oba Yasuhiro, Hama Tetsuya, Kouchi Akira, Watanabe Naoki 2.論文標題 UV-ray irradiation never causes amorphization of crystalline CO2: A transmission electron microscopy study 3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	4 . 巻 102 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 052822(10pp) 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 760 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 137999(6pp)
 1. 著者名 Miyazaki A., Watanabe N., Sameera W. M. C., Nakai Y., Tsuge M., Hama T., Hidaka H., Kouchi A. 2. 論文標題 Photostimulated desorption of OH radicals from amorphous solid water: Evidence for the interaction of visible light with an OH-ice complex 3. 雑誌名 Physical Review A 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physreva.102.052822 オープンアクセス オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Tsuge Masashi, Nguyen Thanh, Oba Yasuhiro, Hama Tetsuya, Kouchi Akira, Watanabe Naoki 2. 論文標題 UV-ray irradiation never causes amorphization of crystalline CO2: A transmission electron microscopy study 3. 雑誌名 Chemical Physics Letters 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2020.137999 	4 . 巻 102 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 052822(10pp) 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 760 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 137999(6pp) 査読の有無 有
 1. 著者名 Miyazaki A., Watanabe N., Sameera W. M. C., Nakai Y., Tsuge M., Hama T., Hidaka H., Kouchi A. 2. 論文標題 Photostimulated desorption of OH radicals from amorphous solid water: Evidence for the interaction of visible light with an OH-ice complex 3. 雑誌名 Physical Review A 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physreva.102.052822 オーブンアクセス オーブンアクセスではない、又はオーブンアクセスが困難 1. 著者名 Tsuge Masashi, Nguyen Thanh, Oba Yasuhiro, Hama Tetsuya, Kouchi Akira, Watanabe Naoki 2. 論文標題 UV-ray irradiation never causes amorphization of crystalline C02: A transmission electron microscopy study 3. 雑誌名 Chemical Physics Letters 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2020.137999 オーブンアクセス オーブンアクセス 	4 . 巻 102 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 052822(10pp) 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 760 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 137999(6pp) 査読の有無 有 国際共著

1.著者名	4.巻
Kouchi Akira、Furuya Kenji、Hama Tetsuya、Chigai Takeshi、Kozasa Takashi、Watanabe Naoki	⁸⁹¹
2.論文標題 Direct Measurements of Activation Energies for Surface Diffusion of CO and CO2 on Amorphous Solid Water Using In Situ Transmission Electron Microscopy	5 . 発行年 2020年
3. 雑誌名	6 . 最初と最後の頁
The Astrophysical Journal	L22(7pp)
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3847/2041-8213/ab78a2	 査読の有無 有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	
1.著者名 Hama Tetsuya、Seki Kousuke、Ishibashi Atsuki、Miyazaki Ayane、Kouchi Akira、Watanabe Naoki、 Shimoaka Takafumi、Hasegawa Takeshi	4.巻 60
2.論文標題 Probing the Molecular Structure and Orientation of the Leaf Surface of Brassica oleracea L. by Polarization Modulation-Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy	5 . 発行年 2019年
3 . 雑誌名	6.最初と最後の頁
Plant and Cell Physiology	1567~1580
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1093/pcp/pcz063	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	
1.著者名	4 . 巻
Tsuge Masashi、Hama Tetsuya、Kimura Yuki、Kouchi Akira、Watanabe Naoki	878
2 . 論文標題 Interactions of Atomic and Molecular Hydrogen with a Diamond-like Carbon Surface: H2 Formation and Desorption	5 .発行年 2019年
3.雑誌名	6 . 最初と最後の頁
The Astrophysical Journal	23~23
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.3847/1538-4357/ab1e4e	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	
1.著者名	4.巻
Furuya Kenji、Aikawa Yuri、Hama Tetsuya、Watanabe Naoki	882
2 . 論文標題	5 . 発行年
H2 Ortho-Para Spin Conversion on Inhomogeneous Grain Surfaces	2019年
3.雑誌名	6 . 最初と最後の頁
The Astrophysical Journal	172~172

有

-

国際共著

掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3847/1538-4357/ab3790

オープンアクセス

オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難

1.著者名	4.巻
Ishizuka Shinnosuke, Matsugi Akira, Hama Tetsuya, Enami Shinichi	11
2	5
2. mm/X/m/22	5、元11年
Interfactal water mediates ungomerization Pathways of monoterpene carbocations	2019年
- 1834 #-	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
The Journal of Physical Chemistry Letters	67 ~ 74
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	
	重配の有無
10.1021/acs. jpc1ett.9003110	月
オーブンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-
1	4 类
	4.音
Kouchi Akira, Furuya Kenji, Hama letsuya, Chigai lakeshi, Kozasa lakashi, Watanabe Naoki	891
2.論文標題	5.発行年
Direct Measurements of Activation Energies for Surface Diffusion of CO and CO2 on Amorphous	2020年
Solid Water Ising In Situ Transmission Electron Microscopy	
2 Wetta	6 早初と是後の百
3. # 10 石	0、取例と取後の貝
The Astrophysical Journal	L22 ~ L22
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10 3847/2011_8213/ab78a2	五
10.3047/2041-0213/a070a2	F F
	同败共荣
オープンアクセス	当 除 共 者
オーブンアクセスとしている(また、その予定である)	-
〔学会発表〕 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件)	
〔学会発表〕 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) □ 発表者名	
〔学会発表〕 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 辺思 5世 辺思 5世	
 〔学会発表〕 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 	
〔学会発表〕 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也	
〔学会発表〕 計10件(うち招待講演 5件 / うち国際学会 7件) 1 . 発表者名 沼館 直樹 , 羽馬 哲也	
 〔学会発表〕 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 	
 (学会発表) 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 	
 (学会発表) 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応における0Hラジカル生成 	
 (学会発表) 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 	
 (学会発表) 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 	
 【学会発表】 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 	
 【学会発表】 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 	
 (学会発表)計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 3.学会等名 	
 (学会発表)計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 	
 (学会発表) 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 	
 (学会発表) 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 4.発表年 	
 (学会発表)計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 4.発表年 2000年 	
 【学会発表】計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 4.発表年 2020年 	
 【学会発表】計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 4.発表年 2020年 	
 (学会発表)計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 4.発表年 2020年 1.発表者名 	
 【学会発表】計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 4.発表年 2020年 1.発表者名 Tetsuya Hama 	
【学会発表】 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 4.発表年 2020年 1.発表者名 Tetsuya Hama	
【学会発表】 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 4.発表年 2020年 1.発表者名 Tetsuya Hama	
【学会発表】 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応における0Hラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 4.発表年 2020年 1.発表者名 Tetsuya Hama	
【学会発表】 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応における0Hラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 4.発表年 2020年 1.発表者名 Tetsuya Hama	
【学会発表】 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応における0Hラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 4.発表年 2020年 1.発表者名 Tetsuya Hama	
【学会発表】 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1. 発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2. 発表標題 液体界面の光化学反応における0Hラジカル生成 3. 学会等名 原子衝突学会第45回年会 4. 発表年 2020年 1. 発表者名 Tetsuya Hama Surface physicochemical processes of hydrogen atom on interstellar dust	
(学会発表) 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 4.発表年 2020年 1.発表者名 Tetsuya Hama 2.発表標題 Surface physicochemical processes of hydrogen atom on interstellar dust	
(学会発表) 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1. 発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2. 発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 3. 学会等名 原子衝突学会第45回年会 4. 発表年 2020年 1. 発表者名 Tetsuya Hama 2. 発表標題 Surface physicochemical processes of hydrogen atom on interstellar dust	
(学会発表) 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応における0Hラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 4.発表年 2020年 1.発表者名 Tetsuya Hama 2.発表標題 Surface physicochemical processes of hydrogen atom on interstellar dust	
(学会発表) 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応における0Hラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 4.発表年 2020年 1.発表者名 Tetsuya Hama 2.発表標題 Surface physicochemical processes of hydrogen atom on interstellar dust	
(学会発表) 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応における0Hラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 4.発表年 2020年 1.発表者名 Tetsuya Hama 3.学会等名 Surface physicochemical processes of hydrogen atom on interstellar dust	
(学会発表) 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹, 羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応における0Hラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 4.発表年 2020年 1.発表者名 Tetsuya Hama 2.発表標題 Surface physicochemical processes of hydrogen atom on interstellar dust 3.学会等名 The 23rd East Asian Workshop on Chemical Dynamics (招待講演)(国際学会)	
(学会発表) 計10件(うち招待講演 5件/うち国際学会 7件) 1.発表者名 沼館 直樹,羽馬 哲也 2.発表標題 液体界面の光化学反応におけるOHラジカル生成 3.学会等名 原子衝突学会第45回年会 4.発表年 2020年 1.発表者名 Tetsuya Hama 2.発表標題 Surface physicochemical processes of hydrogen atom on interstellar dust 3.学会等名 The 23rd East Asian Workshop on Chemical Dynamics (招待講演)(国際学会)	

2019年

1 . 発表者名

Tetsuya Hama, Akira Kouchi, Naoki Watanabe

2.発表標題

Cold surface chemistry of atoms and radicals on interstellar dust

3 . 学会等名

The 35th International Symposium on Free Radicals(招待講演)(国際学会)

4.発表年

2019年

1.発表者名

Tetsuya Hama, Kousuke Seki, Atsuki Ishibashi, Ayane Miyazaki, Akira Kouchi, Naoki Watanabe, Takafumi Shimoaka, Takeshi Hasegawa

2.発表標題

PM-IRRAS as a tool for in vivo surface analysis of living specimens: the plant leaf cuticle as a case study

3 . 学会等名

Frontier of Surface Analysis by Advanced Vibrational Spectroscopy, Annual Meeting of the Spectroscopical Society of Japan 2019(招待講演)(国際学会) 4.発表年

2019年

1.発表者名 羽馬 哲也

2.発表標題

宇宙の氷の表面化学:量子トンネル効果,アモルファス表面,最近の試み

3 . 学会等名

氷の分子科学 ||(招待講演)

4.発表年 2019年

2010 |

1.発表者名 羽馬 哲也

2.発表標題

宇宙の塵の表面化学における量子効果の重要性

3 . 学会等名

2019年度 応用物理学会・量子エレクトロニクス研究会 「宇宙量子エレクトロニクス」(招待講演)

4 . 発表年 2019年

. 発表者名

Tetsuya Hama, Shogo Tachibana, Akira Kouchi, Yasuhiro Oba, Laurette Piani, Hiroshi Hidaka, Yuki Kimura, Ken-ichiro Murata, Hisayoshi Yurimoto, Naoki Watanabe

2.発表標題

Liquid-like behavior of water ice induced by vacuum ultraviolet irradiation at low temperatures

3 . 学会等名

35th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics(国際学会)

4.発表年 2019年

1 . 発表者名

Ishizuka Shinnosuke, Matsugi Akira, Hama Tetsuya, Enami Shinichi

2.発表標題

Interface-specific reaction pathways of monoterpene carbocations

3 . 学会等名

35th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics(国際学会)

4.発表年 2019年

1.発表者名

Tetsuya Hama, Kousuke Seki, Atsuki Ishibashi, Ayane Miyazaki, Akira Kouchi, Naoki Watanabe, Takafumi Shimoaka, Takeshi Hasegawa

2.発表標題

Probing the molecular structure of the intact leaf cuticle by polarization modulation-infrared reflection-absorption spectroscopy

3.学会等名

35th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics(国際学会)

4.発表年 2019年

1.発表者名

Masashi Tsuge, Tetsuya Hama, Yuki Kimura, Akira Kouchi, Naoki Watanabe

2 . 発表標題

H2 formation on a low-temperature diamondlike carbon surface

3 . 学会等名

35th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics(国際学会)

4.発表年 2019年 〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6	研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8.本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------