

令和 4 年 4 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K23361

研究課題名（和文）大気-水界面におけるラジカル光化学の実験的解明

研究課題名（英文）OH radical formation in UV photolysis at surface of liquid nonanoic acid

研究代表者

沼館 直樹（Numadate, Naoki）

東京大学・大学院総合文化研究科・特任助教

研究者番号：20850100

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：近年、地球上に普遍的に存在するノナン酸などの脂肪酸が気体と液体の境界（気液界面）に存在する場合、太陽光を吸収してOHラジカルを生成することが示唆されており、対流圏における新たなOHラジカル生成過程として大気化学分野にて注目されている。本研究では、液体有機物のレーザー実験装置を新たに開発し、液体ノナン酸への紫外線照射によりOHラジカルが生成されることを初めて実験的に明らかにされた。また、気相酢酸の光分解実験と比較することで液体ノナン酸の光反応におけるOHラジカル生成効率の定量測定に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、海洋表面や大気エアロゾルなどの表面（気液界面）における光化学反応は地球の地表付近（対流圏）の大気モデルにおける最大の不確実性と考えられている。しかし、実験の困難さから実験室研究はほとんど進んでいなかった。本研究で開発した液体用レーザー実験装置により気液界面の光反応研究が可能となった。また、大気化学において最も重要であるOHラジカルの生成効率を定量することも可能となり、地球の気候変動の予測やその精度向上につながるかと期待される。

研究成果の概要（英文）：We have developed a new experimental apparatus for studying the ultraviolet (UV) photolysis of liquid nonanoic acid (NA) and succeeded in direct observation of OH radicals photodesorbed from the liquid surface by using laser-induced fluorescence technique. Moreover, we have measured the reaction probability of OH radical formation in the liquid NA photolysis by comparing results of the UV photolysis of gas-phase acetic acid. The present study shows that the UV photolysis of liquid NA provides quite small OH radical yield, which might be due to interfacial structure of the liquid NA.

研究分野：原子分子物理

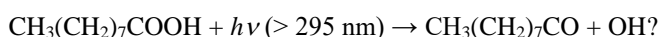
キーワード：エアロゾル 気液界面 光化学反応 OHラジカル レーザー誘起蛍光法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

地球には気相・液相・固相に加え、複数の相が関与する不均一な系（界面）が数多く存在する。地球のエネルギー収支における最大の不確実性は気相と液相の界面（気液界面）における化学反応であり、今後の地球の気候変動を予測するには、これらの系における化学反応機構を解明する必要がある。特に地球の反応場の大半を占める海洋表面やエアロゾルなどの気液界面における化学反応の実験研究が対流圏大気を理解する上で必要とされている。

近年、脂肪酸などの界面活性な有機物の気液界面における光反応が注目を浴びている。例えば、地球上に普遍的に存在する脂肪酸の一種であるノナン酸 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}]$ は気相や液相においては太陽紫外線 ($> 295 \text{ nm}$) をほとんど吸収しないが、気液界面に存在する場合は光反応を起こし、エアロゾルの前駆体となる複雑な有機化合物を生成することが判明した。これらの有機化合物は、ノナン酸の光反応により生成された OH ラジカルが気相で二次反応を起こすことで生成していると考えられているが、実験的に検証されていない。



OH ラジカルは大気中のほぼ全ての分子と反応する強力な酸化剤であり、エアロゾルの生成・成長を促進させるため大気化学において最も重要な反応活性種である。OH ラジカルの検出法としてはレーザー誘起蛍光法 (Laser-Induced Fluorescence, LIF) がよく知られているが、反応性の高さから気液界面実験における直接検出は行われていない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、エアロゾルと海洋表面マイクロ層を覆う有機物として代表的なノナン酸の気液界面の光反応におけるOHラジカル生成を直接検出することである。本研究が成功すれば、現在の対流圏大気モデルにおける最大の不確実性とされているエアロゾルの生成と成長を定量的に評価することが可能となり、地球大気化学への多大な貢献が期待できる。また、気相や固相の光反応は先行研究が多いが、気液界面の光反応は物理化学的にも未知の領域であり、独創性の高い研究テーマである。

3. 研究の方法

真空引きした実験チャンパー内 ($\sim 1 \text{ Pa}$) のステージ上に液体ノナン酸 (蒸気圧： $\sim 0.2 \text{ Pa}$) を置き、その表面にパルス YAG レーザー (213 nm , 10 Hz) を照射して光反応を誘起した。その後、パルス色素レーザー (282 nm , 10 Hz) を入射し、生成された OH ラジカルを検出した。OH ラジカルはレーザーを吸収することで基底状態 ($X^2\Pi, v=0$) から励起状態 ($A^2\Sigma, v=1$) へと遷移し、脱励起に伴い 315 nm の蛍光を放出する。この蛍光を光電子増倍管で検出した。

OH ラジカル検出用色素レーザーはステージに対して水平になるようにチャンパー内に入射した。光反応用 213 nm レーザーは、液体実験では液体表面に対して 45° で入射し、気相実験では色素レーザーと交差するようにチャンパー内に入射した。

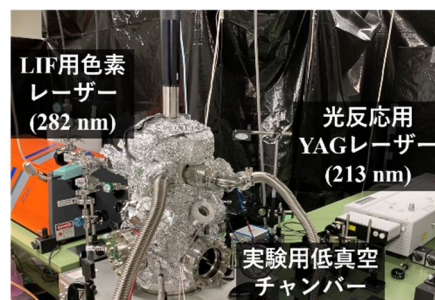


図 1. 新たに開発した液体用レーザー実験装置

4. 研究成果

真空チャンパー内に導入した液体ノナン酸に 213 nm パルス YAG レーザーを照射し、光反応により生成された OH を 282 nm 色素レーザーを用いた LIF 法にて検出した。図 2 に測定結果の

一例を示す。■印は、液体界面から OH 検出位置までの距離 $z = 3 \text{ mm}$ において OH-LIF 強度のレーザー時間差依存性を測定した結果である。 z を大きくするとピーク位置の移動が確認できる。これは OH が特定の位置から、つまり界面から放出されていることを示している。図 2 の+印は、液体ノナン酸から蒸発した気相ノナン酸の光分解をレーザー交差実験の結果の一部である。2 本のレーザーの中心間距離 $d = 2 \text{ mm}$ において測定した。 z を大きくするとピーク位置の移動が観測されており、また、気相ノナン酸実験と液体ノナン酸実験の間に LIF 信号強度に顕著な差が見られた。本測定結果は、OH ラジカルが界面から放出されていることを示している。

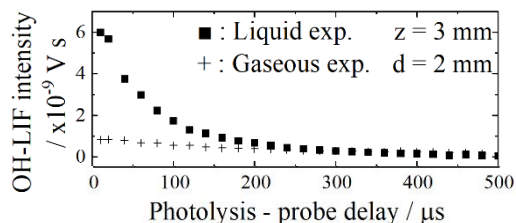


図 2. 液体・気相ノナン酸光分解における LIF 強度のレーザー時間差依存性。(160 回測定の前平均、誤差は 10–15%)

次に、脱離した OH が界面のノナン酸分子の光分解で生成されたのか、または YAG レーザーの連続照射により界面に蓄積された光反応生成物から二次反応的に生成されたのかを判別する必要がある。そこで、液体ノナン酸に YAG レーザーを単発照射し、OH-LIF 信号強度の変動を測定した (図 3)。1 回目の照射により LIF 信号が急激に立ち上がり、その後安定したことから、ノナン酸分子の光分解にて OH が生成されていることが確認できた。

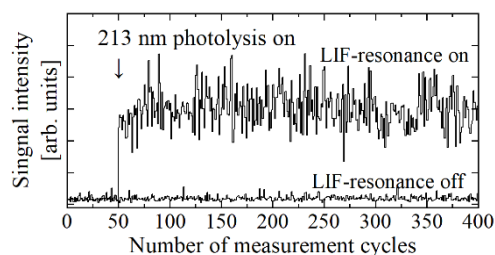


図 3. レーザー単発計測による LIF 信号の立ち上がり測定結果。

気相酢酸の測定結果と比較することで液体ノナン酸の 213 nm 光分解における OH 生成効率を概算した結果、気相酢酸における効率の数%程度となった。先行研究により、液体界面の酢酸分子はカルボニル基が液相側を向き、他の酢酸分子と水素結合を形成して環状二量体となることが知られている。また、酢酸の環状二量体は OH 生成の量子収率が単量体の 10 分の 1 以下まで低下することも知られている。今回の概算値は酢酸二量体の OH 生成効率に近い値であり、液体ノナン酸の界面でも二量体が形成され OH 生成効率が著しく低下している可能性を示唆している。このように光反応の一次生成物に関する定量的な情報は、大気化学分野への貢献に留まらず、実験・理論ともに研究があまり進んでいない気液界面の構造の理解にも役立つ。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2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 沼館直樹、羽馬哲也
2. 発表標題 Desorption of OH radicals in the ultraviolet photolysis of liquid nonanoic acid using laser-induced fluorescence
3. 学会等名 第36回化学反応討論会 2021年6月（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 沼館直樹、羽馬哲也
2. 発表標題 レーザー誘起蛍光法を用いた液体界面の光化学反応による OHラジカル生成の検証
3. 学会等名 第15回分子科学討論会 2021年9月
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 沼館直樹、齊藤翔太、羽馬哲也
2. 発表標題 First direct detection of OH radicals photodesorbed from liquid organic surface by using laser-induced fluorescence technique
3. 学会等名 Workshop on Interstellar Matter 2021（国際学会）
4. 発表年 2021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
---------	---------