

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18019

研究課題名（和文）液体ノナン酸界面の光反応実験：太陽光波長におけるOHラジカル生成効率の定量

研究課題名（英文）Quantification of OH radical formation in solar UV photolysis of nonanoic acid

研究代表者

沼館 直樹（Numadate, Naoki）

筑波大学・数理工学系・助教

研究者番号：20850100

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：レーザー誘起蛍光法を用いた液体有機物界面における光化学反応の定量法を開発し、液体ノナン酸界面の213nm光分解におけるOH生成効率の上限値を測定することに成功した。そして、和周波発生分光法を用いて液体ノナン酸界面ではノナン酸分子が環状二量体を形成することで光化学反応性が低下している可能性を示した。また、独自に開発した再結晶装置を用いて極めて高純度のノナン酸を精製し、紫外光の吸収断面積を測定した。その結果、ノナン酸は260nm以上の光をほぼ吸収しないことが明らかとなり、ノナン酸の吸収と考えられていたものが試薬に含まれる0.1%以下の不純物（ケトン類）に由来していたことが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題によって、液体有機物界面の光化学反応性の絶対値を定量する実験手法が開発された。これにより現在の大気モデルにおいて最大の不確定性とされている気液界面の光化学反応研究に一定の道筋がつけられた。加えて、近年の大気化学分野において注目されているノナン酸の光分解反応によるOHラジカル生成過程が従来の定説とは異なりほぼ無視できることが明らかにされ、液体試薬を扱った光化学研究における微量不純物の影響力を強く認識させることとなった。これらの研究成果は大気化学分野の室内実験研究において極めて重要な技術と知見であり、今後の気候変動予測の精度向上に貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）：We developed a new laser apparatus for UV laser photolysis of liquid organic surface and succeeded in direct observation and quantitative measurement of gaseous OH radical formation in the 213 nm photolysis of neat nonanoic acid (NA) using laser-induced fluorescence. Using vibrational sum-frequency generation spectroscopy, we revealed the cyclic dimer structure of the NA molecules at the liquid surface which can inhibit the OH radical formation. We also developed a device for recrystallization at low temperatures and under anaerobic conditions and measured UV absorption cross section of the extremely purified NA. The obtained cross sections at the wavelengths longer than 260 nm are much smaller than that before purification by recrystallization. This result indicates that the previously reported absorption data of wavelengths longer than 260 nm by liquid NA originates from trace impurities such as ketones and keto acids intrinsically contained in NA reagent.

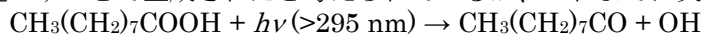
研究分野：大気化学

キーワード：大気化学 液体ノナン酸 界面 光分解 レーザー誘起蛍光 吸収断面積 不純物

## 様式 C-19、F-19-1 (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正確に予測するため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理解が重要である。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化学反応が注目を浴びている。例えば、炭素数 9 の飽和脂肪酸であるノナン酸  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{O})\text{OH}]$  は太陽紫外線 ( $> 295 \text{ nm}$ ) を吸収して光化学反応を起こし、エアロゾルの前駆体となる複雑な有機化合物（ケトンやアルデヒドなど）を生成することが報告された。これらの有機化合物はノナン酸の光化学反応により生成された  $\text{OH}$  ラジカルが気相中で化学反応を起こすことで生成されたと考えられているが、これまでに実験的な検証はなされていなかった。



$\text{OH}$  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。高感度な  $\text{OH}$  ラジカル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。しかし、LIF 法は真空環境が必要であり、液体有機物の光化学反応実験に適用された例はこれまでに存在しなかった。

### 2. 研究の目的

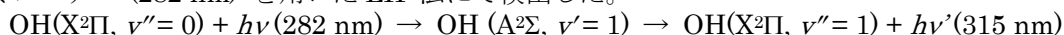
本研究の目的は、エアロゾルや海洋表面を覆う有機物として代表的なノナン酸の気液界面の光化学反応における  $\text{OH}$  ラジカル生成効率の定量測定法を確立すること、そして太陽紫外線領域を含む  $213\text{--}330 \text{ nm}$  において  $\text{OH}$  ラジカル生成効率の波長依存性を測定することである。本研究が成功すれば、現在の大气モデルにおける最大の不確実性とされているエアロゾルの生成と成長を定量的に評価することが可能となり、地球大気化学への多大な貢献が期待できる。

上記が当初の研究目的であったが、想定外の発見があり計画を大きく変更した。詳細は後述するが、液体ノナン酸が従来の報告とは異なり太陽紫外線を吸収しない可能性が出てきた。そのため、 $213 \text{ nm}$  よりも長波長における液体ノナン酸の光分解における  $\text{OH}$  ラジカル生成効率の測定を取りやめて正確な紫外吸収スペクトルの測定を目指した。これは対流圏における液体ノナン酸の光化学反応の寄与を調べる以前に、本当に光化学反応が起こりうるのかを検証することを目的としている。

### 3. 研究の方法

#### 3-1. 液体ノナン酸界面の光分解実験

図 1 左図に液体ノナン酸の光分解実験の模式図を示す。実験チャンバー内に液体ノナン酸を導入し、ドライポンプを用いて真空排気した。ノナン酸の表面に光分解用のナノ秒パルスレーザー ( $213 \text{ nm}$ ) を照射し、光分解反応に伴い液体界面から脱離した気相  $\text{OH}$  ラジカルをパルス色素レーザー ( $282 \text{ nm}$ ) を用いた LIF 法にて検出した。



LIF 法は高感度に  $\text{OH}$  ラジカルを検出することが可能であるが、発光分光法であるため単独で  $\text{OH}$  ラジカル生成数の絶対値を定量することは困難である。そこで、本研究では光吸収断面積と  $\text{OH}$  ラジカル生成の量子収率が既知の気相酢酸の光分解を利用した。気相酢酸の光分解実験は図 1 の右図のように  $213, 282 \text{ nm}$  の両レーザーを交差させて実施した。液体ノナン酸と気相酢酸の光分解実験を厳密に比較することで、本実験配置における LIF 信号強度と生成  $\text{OH}$  ラジカル数密度の相関を求めた。

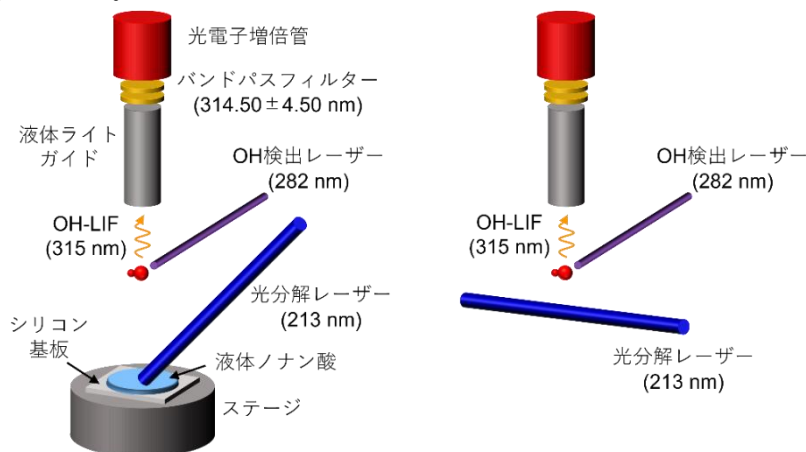


図 1. (左)液体ノナン酸、(右)気相酢酸の光分解実験の模式図。実験は真空中 (約  $80 \text{ Pa}$ ) にて行われた。液体ライトガイドを用いることで  $\text{OH}$  ラジカルの LIF を真空チャンバー外へ輸送し、光電子増倍管にて検出した。測定の繰り返し周波数は  $10 \text{ Hz}$ 。

### 3-2. 液体ノナン酸界面の分子配向測定

筑波大学の石橋孝章教授と野嶋優妃助教との共同研究により、ヘテロダイン検出振動和周波発生 (Heterodyne-detected vibrational sum-frequency generation, HD-VSFG) 分光法を利用した液体ノナン酸界面の分子配向測定を行った。フェムト秒チタンサファイア再生増幅器の出力 (800 nm) を二つに分け、一方を狭帯域倍波発生装置とピコ秒光パラメトリック増幅器によって 596 nm の可視光、もう一方をフェムト秒光パラメトリック増幅器によって約 5800 nm ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) もしくは約 3450 nm ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ) の赤外光に変換した。上記の可視光と赤外光を水晶板に集光することで発生した広帯域な SFG 光を局所発振 (Local oscillator, LO) 光として用いた。水晶板を透過した可視光と赤外光は再集光された後に液体ノナン酸界面に照射された。発生した VSFG 光と熔融シリカ板により位相を遅らせた LO 光を分光器に導入し CCD 検出器にて観測した。VSFG 光と LO 光の干渉成分をフーリエ解析により抽出することで HD-VSFG スペクトルを得た。

### 3-3. 液体ノナン酸の最結晶による精製と紫外光吸収断面積の測定

3-1.と同様の配置において実施した予備的なレーザー照射実験と蛍光測定から液体ノナン酸が太陽光波長の紫外線によって光分解化学反応 (OH ラジカル生成) を起こさない、もしくは太陽光を吸収しない可能性を示唆する結果が得られた。そこで、紫外光領域におけるノナン酸の正確な紫外吸収断面積を測定するために新たに再結晶装置を開発し、液体ノナン酸試薬 (純度: 98%) の精製を行った。ノナン酸とアセトニトリルを 1:2 で混合し、およそ  $-28^\circ\text{C}$  かつ窒素雰囲気下における 1 時間の再結晶を 15 回繰り返した。再結晶後の溶液を約  $40^\circ\text{C}$  で 1000 Pa まで減圧してアセトニトリルを除去し、高純度のノナン酸を回収した。精製した高純度ノナン酸の吸収断面積を 190–310 nm の範囲で定量的に測定するために通常の石英セルに加えて、組立て液体試料ホルダーを用いた液膜法を利用した。これにより幅広い光路長 (0.02–90 mm) における吸収スペクトル測定を可能とした。

## 4. 研究成果

気相酢酸の光分解と厳密に比較する手法を開発したことで液体ノナン酸界面の光化学反応を定量することに成功した。その結果、213 nm における光吸収断面積と OH ラジカル生成の量子収率の積からなる光化学反応断面積の上限値として  $9.0 \pm 4.1 \times 10^{-22}\text{ cm}^2$  が得られた。この値は気相酢酸の単量体の光化学反応断面積 ( $7.6 \pm 1.8 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$ ) と比較すると  $1.2 \pm 0.8\%$  と極めて小さい値である。本研究ではこの反応性の違いを議論するために、HD-VSFG 分光法を利用して液体ノナン酸界面の分子構造を調べた。1700  $\text{cm}^{-1}$  付近の C=O 伸縮振動領域と 2900  $\text{cm}^{-1}$  付近の CH 伸縮振動領域における測定から液体ノナン酸界面ではノナン酸分子が環状二量体構造を取ることが明らかとなった。気相カルボン酸の先行研究により、単量体と環状二量体において吸収断面積はほとんど変わらない一方で、OH ラジカル生成効率に関しては環状二量体が単量体を大きく下回ることが明らかにされている。したがって、液体ノナン酸界面においても同様に環状二量体形成により光化学反応性が著しく低下していると推察した。

図 2 は (a) 再結晶前と (b) 再結晶後の液体ノナン酸を用いて測定した光吸収断面積を示している。205 nm 付近の吸収断面積は再結晶の前後で大きな変化はなく [(a) :  $2.5 \times 10^{-19}\text{ cm}^2$ , (b) :  $2.3 \times 10^{-19}\text{ cm}^2$ ]、主にノナン酸分子のカルボニル基  $n-\pi^*$  遷移 ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) に由来していることがわかる。一方で、250 nm 以上の波長における吸収断面積は精製後に急激に減少しており、これまでカルボニル基の  $n-\pi^*$  遷移 ( $S_0 \rightarrow T_1$ ) と考えられていた 270 nm 付近の吸収が試薬に含まれる不純物に由来していたことが明らかとなった。また、高感度核磁気共鳴分光法と高速液体クロマトグラフ法により、不純物は試薬中にわずか 0.1% 以下しか含まれていないケトン類であることが判明した。大気化学において重要とされるカルボニル化合物の太陽光波長領域における光分解速度はおよそ  $10^{-5} - 10^{-7}\text{ s}^{-1}$  程度であるのに対して、ノナン酸は上限値 (OH ラジカル生成の量子収率を 1 とした場合) ですら  $1.0 \times 10^{-9}\text{ s}^{-1}$  と小さい値となった。本課題にて行われたレーザー光分解実験から液体ノナン酸界面の光分解における OH ラジカル生成の量子収率は極めて小さいと推察できることから、対流圏において太陽光によるノナン酸の光分解反応はほぼ無視できると言える。

本研究課題の成果により、近年の大気化学分野において注目されていたノナン酸の光分解反応による OH ラジカル生成過程は対流圏では無視できることが明らかにされた。また、従来の太陽光波長 ( $>295\text{ nm}$ ) による飽和脂肪酸の光化学反応を対象とした室内実験研究は不純物の影響を受けていた可能性を示唆しており、これまでの実験結果を再解釈する必要があることを示している。

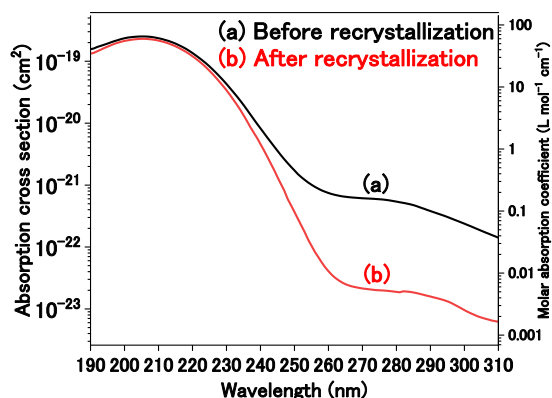


図 2. (a)再結晶前、(b)再結晶後の液体ノナン酸の光吸収断面積。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 沼館直樹, 齊藤翔大, 羽馬哲也	4. 巻 1
2. 論文標題 液体ノナン酸界面の紫外光分解に伴うOHラジカル脱離過程の直接観測と定量測定	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 分光研究	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Shota Saito, Naoki Numadate, Hidemasa Teraoka, Shinichi Enami, Hirokazu Kobayashi, Tetsuya Hama	4. 巻 9
2. 論文標題 Impurity contribution to ultraviolet absorption of saturated fatty acids	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.adj6438	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Numadate Naoki, Saito Shota, Nojima Yuki, Ishibashi Taka-aki, Enami Shinichi, Hama Tetsuya	4. 巻 13
2. 論文標題 Direct Observation and Quantitative Measurement of OH Radical Desorption During the Ultraviolet Photolysis of Liquid Nonanoic Acid	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 8290 ~ 8297
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.2c02199	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 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 1件／うち国際学会 8件）

1. 発表者名 齊藤翔大, 沼館直樹, 寺岡秀将, 江波進一, 小林広和, 羽馬哲也
2. 発表標題 液体有機物の紫外吸収スペクトル測定にかかる不純物の寄与
3. 学会等名 次世代アストロケミストリー：素過程理解に基づく学理の再構築 第4回 領域全体集会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 沼館直樹, 齊藤翔大, 野嶋優妃, 石橋孝章, 江波進一, 羽馬哲也
2. 発表標題 液体有機物界面における光分解反応の定量
3. 学会等名 原子衝突学会第48回年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 沼館直樹, 小泉憲生, 齊藤翔大, 羽馬哲也
2. 発表標題 液体有機物界面の光分解ダイナミクス研究への挑戦
3. 学会等名 原子衝突学会第48回年会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 不純物を除去した液相脂肪酸の紫外吸収スペクトルと吸収断面積
2. 発表標題 羽馬哲也, 齊藤翔大, 沼館直樹, 寺岡秀将, 小林広和, 江波進一
3. 学会等名 原子衝突学会第48回年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 液体脂肪酸の光吸収断面積と対流圏での光分解速度
2. 発表標題 齊藤翔大, 沼館直樹, 寺岡秀将, 小林広和, 江波進一, 羽馬哲也
3. 学会等名 第28回大気化学討論会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tetsuya Hama, Shota Saito, Naoki Numadate, Hidemasa Teraoka, Shinichi Enami, Hirokazu Kobayashi
2. 発表標題 Impurity contribution to photoabsorption of saturated fatty acids and its implications to tropospheric chemistry
3. 学会等名 Workshop on Interstellar Matter 2023 (ISM2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tetsuya Hama, Shota Saito, Naoki Numadate, Hidemasa Teraoka, Shinichi Enami, Hirokazu Kobayashi
2. 発表標題 Ultraviolet absorption of liquid nonanoic acid and its implications to atmospheric chemistry
3. 学会等名 The 7th Asian Workshop on Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 齋藤翔大, 沼舘直樹, 寺岡秀将, 小林広和, 江波進一, 羽馬哲也
2. 発表標題 液体脂肪酸試薬中に含まれる微量不純物が紫外吸収スペクトルに与える影響
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Naoki NUMADATE, Shota SAITO, Yuki NOJIMA, Taka-aki ISHIBASHI, Shinichi ENAMI, Tetsuya HAMA
2. 発表標題 Absolute cross section for OH radical desorption during the 213 nm photolysis of liquid nonanoic acid
3. 学会等名 38th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kensei KOIZUMI, Shota SAITO, Naoki NUMADATE, Tetsuya HAMA
2. 発表標題 Dynamics study on ultraviolet photodissociation of liquid oleic acid using laser-induced fluorescence
3. 学会等名 38th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shota SAITO, Hidemasa TERAOKA, Naoki NUMADATE, Tetsuya HAMA
2. 発表標題 Purification of liquid carboxylic acids by recrystallization method and measurement of absorption spectra in near UV wavelength
3. 学会等名 38th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 沼館直樹, 齊藤翔大, 野嶋優妃, 石橋孝章, 江波 進一, 羽馬哲也
2. 発表標題 液体ノナン酸の光反応におけるOHラジカル生成の定量
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 SAITO, Shota, NUMADATE, Naoki, HAMA, Tetsuya
2. 発表標題 Absorption cross section, fluorescence, and photodissociation of liquid carboxylic acids at 213 and 266 nm
3. 学会等名 37th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Saito, N. Numadate, Y. Nojima, T. Ishibashi, S. Enami, T. Hama
2. 発表標題 Direct detection of OH radicals in the photolysis of liquid nonanoic acid using laser-induced fluorescence
3. 学会等名 The 6th Asian Workshop on Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Saito, N. Numadate, Y. Nojima, T. Ishibashi, S. Enami, T. Hama
2. 発表標題 Quantification of photodesorption of OH following the photolysis of liquid organics
3. 学会等名 Symposium on Next Generation Astrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2022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