

機関番号：64303

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20245005

研究課題名（和文）表面光化学反応動力学

研究課題名（英文）Surface photochemical reaction dynamics

研究代表者

川崎 昌博(KAWASAKI MASAHIRO)

総合地球環境学研究所・研究部・客員教授

研究者番号:70110723

研究成果の概要（和文）：星間塵微粒子表面を覆っている水氷の光分解では水素原子、酸素原子、水酸基ラジカルが氷内部と最表面上に生成する。これらの反応ダイナミクスを調べた。また、理論的に分子動力学・量子化学計算を実施した。このような励起分子の生成を数多く示すことで、極低温空間における新しい光化学反応を提案した。さらに、水と空気の界面での化学反応について実験研究を実施して、大気環境化学にとって新しい知見を見出した。

研究成果の概要（英文）：Photodissociation of water ice at low temperature is relevant to the interstellar surface chemistry. Production and surface reaction dynamics of H atom, O atom and OH radical are experimentally investigated in collaboration with theoretical studies of molecular dynamics and quantum chemical calculations. An original idea on the surface photochemistry at low-temperature has been proposed. In addition, interfacial reaction chemistry between solution and air has been investigated to propose new interpretations in atmospheric environmental chemistry.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	15,400,000	4,620,000	20,020,000
2009年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
2010年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
年度			
年度			
総計	33,300,000	9,990,000	43,290,000

研究分野：理学

科研費の分科・細目：化学・物理化学

キーワード：宇宙科学、大気現象、化学物理、環境変動、原子・分子物理学

1. 研究開始当初の背景

表面化学反応は、宇宙科学、地球環境科学、触媒化学などの基礎であり、反応の鍵を握る。当時広く使われていた分光法では動力学の立場から実験的研究を行うのは困難であったので、分析機器開発も含めチャレンジした。

2. 研究の目的

従来なかった観点からの界面光化学反応を見だし、その現象を化学ダイナミクスの立

場から理解することが本研究の目的である。たとえば氷表面上に吸着した反応性分子はどのようなエネルギー状態にあるのかを知ることは、表面化学反応研究に必須情報である。光分解により表面から出てきた直後のフラグメントの並進エネルギーやスピン励起状態の観測データがあれば、表面化学反応を新たな観点から理解することができる。特に、雪や氷界面からでも振動励起した分子、反応性の高い原子やラジカルが気相へ向かって

飛び出して行き、それらが新しい反応機構を気相で起こすという新しい反応機構を本研究で直接に実証する。

3. 研究の方法

(A) 高真空でなくて実際の化学反応が起こる大気圧下圧力条件でも高感度吸収スペクトル観測が可能な分光法であるキャビティレーザリングダウン法を用いて、界面の不均一反応から生成するラジカルの直接検出をおこなう。(B) レーザー共鳴イオン化法で生成物を直接検出する。表面吸着物の光分解生成物検出装置による表面光化学により生成するホットなラジカル検出を行う。(C) サイズ選別可能なエアロゾル組成質量分析装置で、エアロゾル表面に吸着している分子の反応性を知る。(D) スプレーイオン質量分析装置でエアロゾル最表面に偏在する化学種を定量的に直接検出する。

4. 研究成果

[低温氷の光分解反応ダイナミクス]

星間分子雲には大量の氷微粒子が存在している。星間分子雲で観測されているいくつかの成分は、気相反応で生成することが難しく、極低温下での氷表面反応が重要になる。しかし、低温氷表面反応の多くは定性的な理解に留まっており、素過程、特に生成分子のエネルギー状態に関する研究はほとんど無かった。

そこで、低温氷に真空紫外レーザー光を照射し、生成した成分のエネルギー状態測定により、各成分の生成メカニズムを明らかにした。本研究成果は物理化学のみならず宇宙物理分野にとっても重要である。また、実験によって得られた振動分布は分子動力学理論計算結果とよく一致した。

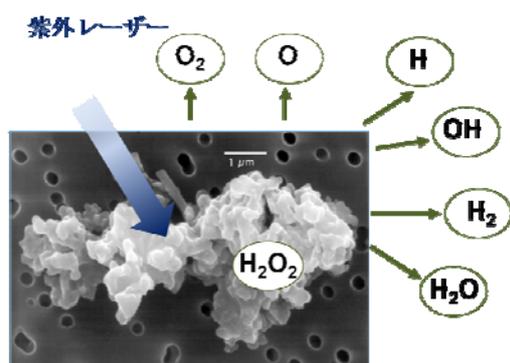


図1 氷に覆われた星間塵の光分解反応で生成する活性化化学種

[氷表面の光分解反応ダイナミクス]

氷の表面に吸着した水は、真空と氷の界面

に存在するので電荷分布が非対称である水2量体と同じく 180-210 nm に光吸収が現れる。そこで、表面光吸収とバルク光吸収における光分解ダイナミクスの違いを調べた。193 nm レーザー照射で生成した水素原子の並進分布は、速い一成分だけであった。一方、157 nm レーザーではバルクで水素原子が生成し、その内部から真空に飛び出すため多重衝突過程がおこり並進分布は多成分になった。これらデータの違いから複雑系内部に置かれたホット水素原子の挙動を直接調べることが可能となり、また MD 計算結果とも一致した。

最表面の氷層のみが光分解して H 原子を放出することを利用し、氷と吸着分子の相互作用を直接観測に成功した。たとえば、HCl、CFCl₃、SO₂ を結晶氷表面に吸着させてみると、H 原子の飛行時間スペクトルは HCl で大きく変化し、一方、CFCl₃ や SO₂ では変化がなかった。HCl は極低温でも相互作用により氷表面モルフォロジーを変化させるダイナミックな効果が明らかになった。本方法を用いることで、水と分子の相互作用についての新しいタイプの情報を得ることが可能となった。

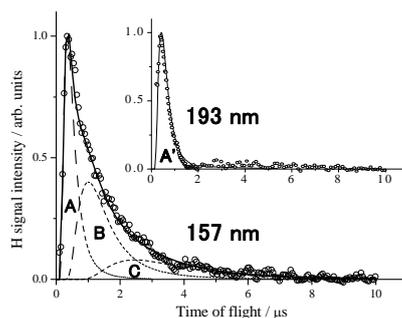


図2 多結晶氷の光分解で生成した水素原子の飛行時間スペクトルの波長依存性。低い光エネルギーをもつ 193nm のほうが高い併進エネルギーをもつ水素原子が生成する。

[氷表面上吸着分子の光分解ダイナミクス]

疎水性分子 (CFCl₃) と親水性分子 (Cl₂) を用いて、氷と吸着分子の相互作用が吸着分子の紫外光分解ダイナミクスに及ぼす影響について調べた。結晶氷表面上に物理吸着した CFCl₃ の 193 nm 光分解によって生成した Cl*/Cl 分岐比は、気相中での光分解の場合とほぼ同じ値を示した。他方、氷表面上に吸着した Cl₂ の 300-414 nm 光分解によって生成した Cl*/Cl 分岐比は気相と全く異なる値を示した。Cl₂ ポテンシャルは摂動を受けているため解離領域でのポテンシャル断熱性が孤立状態と比べて変化したからである。報告されてい

る量子化学計算でも同様な考察がなされた。

【気液界面での不均一反応】

気体と液体の界面においては、陰イオン半径の大きなアニオンが偏在しやすい、特異的物化学過程を起こすなど、界面で起こる物化学現象はバルク溶液中とは大きく異なることが明らかになりつつある。

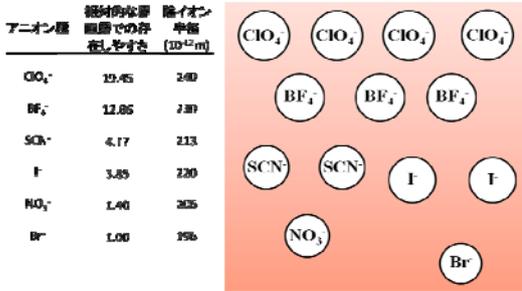


図1 各種アニオンの界面での存在しやすさと陰イオン半径とその模式図

そこで、気体分子が液滴界面でおこす反応により液滴表面に生成したイオンを選択的に検出できるエレクトロスプレー質量分析装置を開発した。NO₂と水微粒子の反応により気液界面に生成するNO₃⁻生成機構についての研究を行った。その結果、純粋な水微粒子との反応に比べ、0.1 mM程度のアニオン(Cl⁻, Br⁻, I⁻)を含む場合には、バルク pH 値に関係なくNO₃⁻生成が約 100 倍に促進されることがわかった。気液界面に存在するアニオンがガス成分と相互作用して化学反応を促進する触媒効果は、大気化学におけるエアロゾル表面上での反応や、生化学における肺上皮被覆液表面反応などにも関わる分野横断的に新しい発見である。

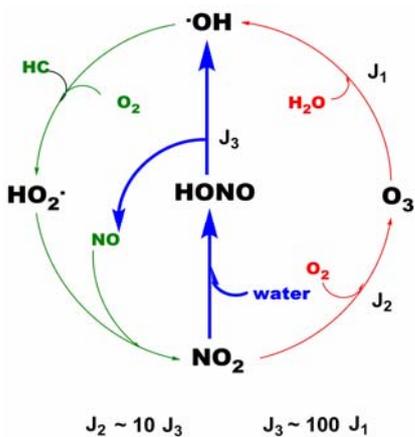


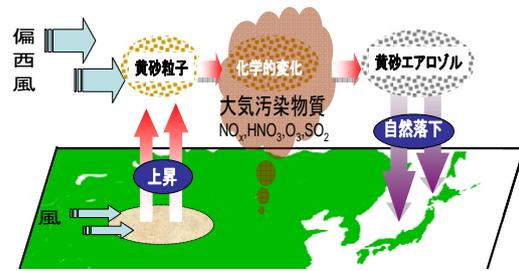
図4 HONOは大気環境における酸化反応において中心的役割を果たすOHラジカルの主な生成源であるため発生源探求が重要。

【大気エアロゾルの化学反応】

2000年代に入り、都市域での光化学スモッグ

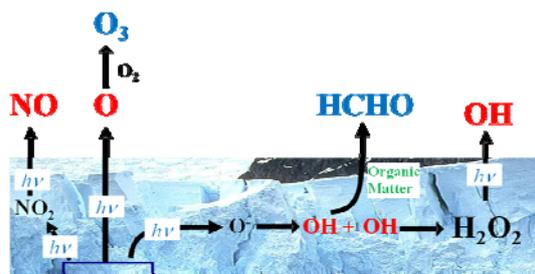
の発件数が漸増している。この原因は東アジアからのオゾン前駆物質の流入量の増大や、都市域におけるNO_xと炭化水素排出量の変動が関与していると考えられているが、漸増の原因は特定されていない。そこで東京都内において、単一微粒子質量分析装置を用いて、大気エアロゾルのフィールド観測を実施した。これは、黄砂や有機エアロゾルの表面での化学物質の生成・変質過程を明らかにした。この表面不均一化学反応を考察する上で、大気微量成分(NO₂, NO, O₃など)の同時観測が有効であることを実証した。

これらの観測データ解析において必要である気液界面不均一反応メカニズムを明らかにした。具体的には、大気圧条件下で、気液界面での反応により気相中に生成したラジカルや微量生成物を直接検出することにより、気液界面不均一反応研究を行なった。現在実施している高感度吸収分光法を用いることで、気液界面から出てくるラジカルや微量生成物を直接検出する手法が確立した。



【冰雪表面での不均一光反応】

南極や北極は、人為的な汚染が少なく、地球環境を理解する上で絶好の観測場所であり、モデル計算にも最適の場所である。雪や氷に太陽光が照射されて起こる不均一光化学反応が、界面付近の大気環境に影響を及ぼしている。南極点においては3 ppb/日のオゾン生成速度が観測されておりその原因は比較的狭い境界層でのOHラジカルとNO_xが引き起こす大気化学反応が原因とされている。NO_x発生源は、雪氷中にある硝酸イオンの光分解であるとされているが、詳しい反応機構はわかっていない。そこで、雪氷中硝酸イオンの光分解反応により生成するOH、OおよびNOの直接検出を行った。さらに、その結果に基づいてNASAならびにブリストル大学と共同でモデル計算を行い、夏期南極点でのオゾン濃度増加やホルムアルデヒド濃度の観測結果を再現できた。



【地球大気環境におけるハロゲンの不均一反応】

オゾンは大気の酸化能力を決定づける最も重要な大気成分である。大気中に存在するハロゲン活性種は、微量ながらも触媒的サイクルにより、対流圏オゾン濃度に大きな影響を及ぼす。そのような活性種のうち、活性ハロゲン種である IO が特に注目を集めている。最近報告された大気観測によると、これまで考えられていた 1 桁高濃度の IO が海洋上に存在する。このような未知の IO 生成経路の解明は、地球規模の対流圏オゾン濃度の正確な将来予測の精度向上に役立つ。

本研究では上記の未知の IO の生成経路の一つの候補として、海洋中の溶存物質であるヨウ化物イオン (I⁻) と昼間大気の代表的な酸化剤であるオゾンとの夜間大気の代表的な酸化剤である硝酸ラジカル (NO₃) との海洋表面上における不均一反応を開始反応とする IO 生成経路を提案し、その不均一反応を実験において測定した。表面にヨウ化物イオンが偏在する反応機構の検証を行なった。ハロゲンイオンは液面に偏在するので通常の濃度と不均一反応における表面濃度は大きくことなることがわかった。

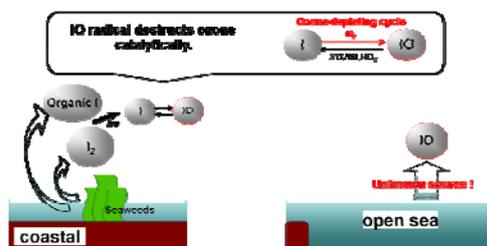


図 6 海水表面に偏析した活性ハロゲン化学種と大気オゾンの反応

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 21 件) 全て査読有

- ① Characterization of aerosol particles in the Tokyo metropolitan area using two different particle mass spectrometers, J-H. Xing, K. Takahashi, A. Yabushita, T. Kinugawa, T. Nakayama, Y. Matsumi, K. Tonokura, A. Takami, T. Imamura, K. Sato, M. Kawasaki, T. Hikida, and A. Shimono, *Aerosol Sci. Tech.* **45**, 315-326 (2011)
- ② Conversion of Gaseous Nitrogen Dioxide to Nitrate and Nitrite on Aqueous Surfactants, T. Kinugawa, S. Enami, A. Yabushita, M. Kawasaki, M. R. Hoffmann and A. J. Colussi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* DOI 10.1039/c0cp01497 (2011)
- ③ Role of OH radicals in the formation of oxygen molecules following vacuum ultraviolet photodissociation of amorphous solid water, T. Hama, M. Yokoyama, A. Yabushita, and M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.* **133**, 104504 (2010)
- ④ Heterogeneous reaction of gaseous ozone with aqueous sodium iodide in the presence of aqueous organic species, S. Hayase, A. Yabushita, M. Kawasaki, S. Enami, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi, *J. Phys. Chem.*, **114** (19) 6016-6021 (2010)
- ⑤ A desorption mechanism of water following vacuum-ultraviolet irradiation on amorphous solid water at 90 K, T. Hama, M. Yokoyama, A. Yabushita, M. Kawasaki, S. Andersson, C. M. Western, M. N. R. Ashfold, R. N. Dixon, N. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **132**, 164508 (2010)
- ⑥ Measurements of aerosol optical properties in central Tokyo during summertime using cavity ring-down spectroscopy: Comparison with conventional techniques, T. Nakayama, R. Hagino, Y. Matsumi, Y. Sakamoto, M. Kawasaki, A. Yamazaki, A. Uchiyama, R. Kudo, N. Moteki, Y. Kondo and K. Tonokura, *Atm. Environ.* **44** (25) 3034-3042 (2010)

- ⑦ Translational and internal energy distributions of methyl and hydroxyl radicals produced by 157 nm photodissociation of amorphous solid methanol, T. Hama, M. Yokoyama, A. Yabushita, M. Kawasaki, P. Wickramasinghe, W. Guo, H-P. Looock, M.N.R. Ashfold, C. M. Western, *J. Chem. Phys.* **131**(22), 224512 (2009)
- ⑧ Desorption of hydroxyl radicals in the vacuum ultraviolet photolysis of amorphous solid water at 90 K, T. Hama, A. Yabushita, M. Yokoyama, M. Kawasaki, S. Andersson, *J. Chem. Phys.*, **131**, 054508 (2009)
- ⑨ Optical properties and chemical compositions of iodine-containing aerosols produced from the atmospheric photolysis of methylene iodide in the presence of ozone, Y. Sakamoto, A. Yabushita, M. Kawasaki, T. Nakayama, Y. Matsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 910-913 (2009)
- ⑩ Translational and rotational energy measurements of photodesorbed water molecule in the vibrational ground state from amorphous solid water, A. Yabushita, T. Hama, M. Yokoyama, M. Kawasaki, S. Andersson, R. N. Dixon, M. N. R. Ashfold, N. Watanabe, *Astrophys. J. Lett.*, **699**, L80-83 (2009)
- ⑪ Formation mechanisms of oxygen atoms in the O(³P_j) state from the 157 nm photoirradiation of amorphous water ice at 90 K, T. Hama, A. Yabushita, M. Yokoyama, M. Kawasaki, N. Watanabe, *J. Chem. Phys.*, **131**, 114511 (2009)
- ⑫ Formation mechanisms of oxygen atoms in the O(¹D₂) state from the 157 nm photoirradiation of amorphous water ice at 90 K, T. Hama, A. Yabushita, M. Yokoyama, M. Kawasaki, N. Watanabe, *J. Chem. Phys.*, **131**, 114510 (2009)
- ⑬ Direct emission of I₂ molecule and IO radical from the heterogeneous reactions of gaseous ozone with potassium iodide solution, Y. Sakamoto, A. Yabushita, M. Kawasaki, S. Enami, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 7707-7713 (2009)
- ⑭ Anion-catalyzed dissolution of NO₂ on aqueous microdroplets, A. Yabushita, S. Enami, Y. Sakamoto, M. Kawasaki, M. Hoffmann, A. Colussi, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 4844 - 4848 (2009)
- ⑮ Translational and internal energy distributions of methyl and hydroxyl radicals produced by 157 nm photodissociation of amorphous solid methanol, T. Hama, A. Yabushita, D. Iida, M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.*, **130** (16), 164505 (2009)
- ⑯ Hydrogen peroxide formation following the vacuum UV photodissociation of water ice at 90 K, A. Yabushita, T. Hama, D. Iida, M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.*, **129**(1), 014709 (2008)
- ⑰ Measurements of energy partitioning in H₂ formation by photolysis of amorphous water ice, A. Yabushita, T. Hama, D. Iida, N. Kawanaka, M. Kawasaki, N. Watanabe, M. N. R. Ashfold, H-P. Looock, *Astrophys. J. Lett.*, **682**, L69-72 (2008)
- ⑱ Direct observation of OH radicals ejected from the ultraviolet photodissociation of nitrate adsorbed on ice at 100 K, A. Yabushita, D. Iida, T. Hama, M. Kawasaki, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 9763-9766 (2008)
- ⑲ Modeling the impact of possible snowpack emissions of O(³P) upon photochemistry in the South Pole boundary layer, P.D. Hamer, D.E. Shallcross, A. Yabushita, M. Kawasaki, *Environ. Chem.*, **5**, (4), 268-273. (2008)
- ⑳ Release of hydrogen molecules from the 157 nm photodissociation of amorphous solid water ice, A. Yabushita, D. Iida, T. Hama, M. Kawasaki,

N. Watanabe, M. N. R. Ashfold, H.-P. Looock, *J. Chem. Phys.*, **129**(4),044501 (2008)

② Photodissociation of OCS and CS₂ adsorbed on water ice films at 193 nm, A. Ikeda, N.

Kawanaka, A. Yabushita, M. Kawasaki, *J.*

Photochem. Photobiol. A., **195**, 330-336 (2008)

〔学会発表〕 (計 2 件)

① A. Yabushita Photodissociation of ice, PACIFICHEM 2010, Dec.15-20 (2010), Honolulu, USA

② A. Yabushita, Photodissociation of ice, 12th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice, Sept. 5-10 (2010), Sapporo, Japan

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川崎 昌博 (KAWASAKI MASAHIRO)

総合地球環境学研究所・研究部・客員教授
研究者番号：70110723

(2) 研究分担者

藪下 彰啓 (YABUSHITA AKIHIRO)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：70371151

(3) 連携研究者

なし