

令和 6 年 6 月 9 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：22K14644

研究課題名(和文) 大気化学反応場としての脂肪酸単分子膜：ヘテロダイン検出和周波発生分光による描像

研究課題名(英文) Fatty acid monolayers as atmospheric reaction fields investigated by heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy

研究代表者

野嶋 優妃 (Nojima, Yuki)

筑波大学・数理解物質系・助教

研究者番号：90756404

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：エアロゾルは気候や人体の健康に大きな影響を与える物質であり、その生成過程において気液界面や固液界面が重要な役割を担っている。エアロゾル表面のモデルである脂肪酸単分子膜/水界面における脂肪酸疎水鎖の配向をヘテロダイン検出和周波発生分光で評価した。得られたスペクトルから脂肪酸疎水鎖の水/空気界面における配向性を見積もったところ、純水溶液では脂肪酸の炭素数が奇数のものは偶数のものより配向性が低くなるという偶奇性が観測された。界面における脂肪酸の分布数はカルボキシル基のプロトン解離によって変化する。酸性およびアルカリ性の水溶液についても配向性を見積もったが、明確な偶奇性は見られなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

海洋エアロゾルを覆う有機酸の膜として、パルミチン酸(炭素数16)やステアリン酸(炭素数18)などのノナン酸よりも炭化水素鎖が長い脂肪酸に関する研究は数多く報告されているが、ノナン酸のように溶液界面で Gibbs 膜を形成する脂肪酸の微視的構造に関する報告はまだ少なく、基礎的なデータも十分に揃っていない。ノナン酸をはじめとする炭素数9から12の脂肪酸は香料などにも利用されるため、これらの脂肪酸の水溶液界面における微視的構造について調べることで、大気化学に限らず、工業分野にとっても有益な情報を提供できる。

研究成果の概要(英文)：Aerosols can have a large influence on the climate and the human health, and air/liquid and solid/liquid interfaces play an important role on their formation processes. We investigated the molecular orientation of chains of fatty acids at air/water interfaces, which can be a good model of aerosol surfaces, by heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy. The estimated molecular orientation for the fatty acid/water solution showed an odd-even effect: higher molecular orientational order for even-numbered fatty acids. Proton dissociation of fatty acids can affect the distribution of fatty acids between the interface and the bulk. Thus, molecular orientation of fatty acids for the acidic and the basic solutions were also estimated. In contrast to the water solution, the estimated orientation showed no clear odd-even effect. The presence of both hydrated and dehydrated fatty acids may be related to the observed odd-even effect.

研究分野：分光物理化学

キーワード：脂肪酸単分子膜 和周波発生分光 ヘテロダイン検出 エアロゾル表面

1. 研究開始当初の背景

エアロゾルや雲粒をはじめとする大気中に浮遊する粒子状の凝縮相は、太陽光の散乱・吸収や雲の形成などを通して、地球の気候変動に大きな影響を与える。また、氷と空気の界面は、南極でのオゾンホール形成に關与する、塩素の生成反応などの不均一反応が進行する反応場である。二つの異なる媒質の境界である界面は、バルクとは大きく異なる構造を持つため、反応速度や生成物がバルクと異なる界面特有の反応が進行する。

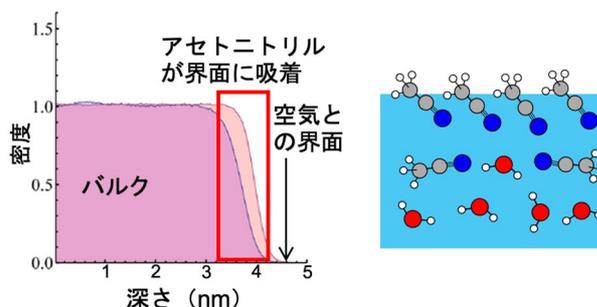


図1: 混合溶液界面におけるアセトニトリル分子の吸着。左は溶液中の分子密度の深さ依存性を表わしている。右は界面に吸着するアセトニトリル分子の模式図。参考文献[1]の図を一部改変して掲載。

大気中に存在する粒子の多くは水と有機溶媒などの混合溶液から成るが、空気/水溶液界面では溶媒分子の密度分布が深さ方向と面方向の両方において「不均一」であることが報告されている。そのため、そこで進行する化学反応について考える場合、この不均一性についても考慮する必要がある。混合溶液の不均一性について、水とアセトニトリル (AN) の混合溶液の例が報告されている^[1]。水とANの混合溶液のバルク部分は、巨視的には均一に混合しているとみなせるが、空気との界面近傍は、ANが溶液界面に特異的に吸着しANが不均一に分布した微視的な構造を持っている(図1)。この様な分子レベルの不均一性が混合溶液界面で進行する化学反応の進行に影響を与える可能性があることが示されている^[2]。よって、大気中で起こる不均一反応(界面反応を含む)もこの不均一性の影響を強く受けていると考えられる。

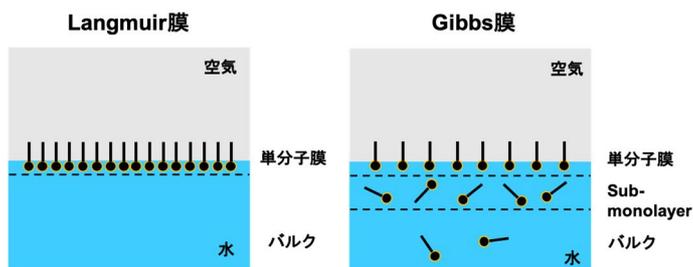


図2: Langmuir膜とGibbs膜の模式図。脂肪酸の親水部を丸、疎水部を棒で示している。水に溶解している脂肪酸が水から逃げようとして空気/水溶液界面に自発的に単分子膜が形成される。

不均一性が界面での化学反応に影響を与える可能性がある系として、気液界面にお

ける脂肪酸の光化学反応が挙げられる。空気/海洋界面や空気/エアロゾル界面に存在する界面活性なノナン酸(炭素数9の脂肪酸)は、バルクでは210 nm付近に電子吸収を持つため、太陽光(>295 nm)では光反応を起こさないと考えられてきた。しかし近年、気液界面にあるノナン酸は太陽光を模した光によって反応することが報告されている^[3]。気液界面にある全ての脂肪酸が光反応を起こす訳ではなく、空気/海洋界面に多く分布するパルミチン酸(炭素数16)は気液界面においてもそれ単体では光反応が進行しないことが報告されている^[4]。この違いの理由はまだ明らかになっていないが、二つの脂肪酸の気液界面における構造の違いが関連している可能性がある。パルミチン酸は気液界面でLangmuir膜と呼ばれる単分子膜を形成するが、ノナン酸はGibbs膜と呼ばれる構造を形成する。Gibbs膜は、溶液最表面に単分子的な高密度な層が存在し、最表面からバルクに進むにつれて溶質の分子密度が低下する様な構造をとると考えられている(図2)。さらに、界面の面方向においても、島(アイランド)状の不均一な分子集合(ドメイン)が存在する可能性が示唆されており^[5]、Gibbs膜の近傍には溶液の深さ・面方向に溶質濃度の不均一な偏りが存在している。

水/AN混合水溶液と気液界面のノナン酸の例から、微視的不均一性は界面の化学反応に大き

な影響を与えうると考えられる。大気中で起こる不均一反応の詳細な理解のために、「微視的不均一性とは具体的にどのような構造(分子配向や分子密度分布など)をとるのか、そしてそれは化学反応が進行する際にどのように変化するのか」を明らかにすることは物理化学のみならず、大気化学などの分野においても重要である。また、海洋エアロゾルを覆う有機酸の膜として、パルミチン酸(炭素数 16)やステアリン酸(炭素数 18)などのノナン酸より炭化水素鎖が長い脂肪酸に関する研究は数多く報告されている^[6]が、ノナン酸のように溶液界面で Gibbs 膜を形成する脂肪酸の微視的構造に関する報告はまだ少なく、基礎的なデータも十分に揃っていない。ノナン酸をはじめとする炭素数 9 から 12 の脂肪酸は香料などにも利用されるため、これらの脂肪酸の水溶液界面における微視的構造について調べることで、大気化学に限らず、工業分野にとっても有益な情報を提供できる可能性がある。

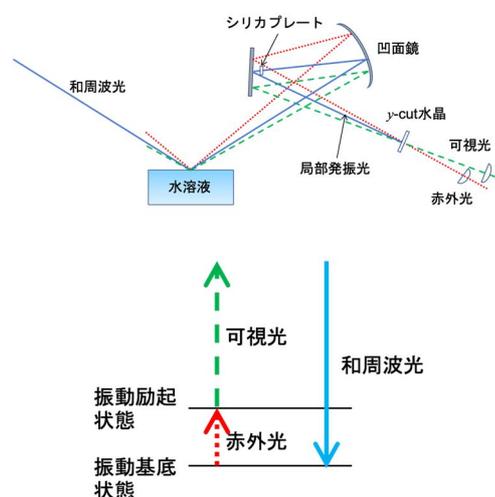


図 3 : HD-SFG 分光装置の概略図と振動 SFG 分光のエネルギーダイアグラム。

2. 研究の目的

本研究の目的は、エアロゾルのモデル系となる界面に存在する微視的不均一性とはどのような構造であるか、そして界面で化学反応が進行するときに、その構造がどのように変化するかを、ヘテロサイン検出 (HD-) 和周波発生 (SFG) 分光^[7]によって解明することである。そこで、大気中で起こる主要な酸化過程であるオゾン酸化が空気/海洋エアロゾル界面で進行した際のモデルとなる水溶液の界面に、界面選択的な手法である SFG 分光 (図 3) を適用する。

3. 研究の方法

界面の赤外吸収スペクトルに対応する情報を得ることができる振動和周波発生 (VSFG) 分光を Gibbs 膜に適用することで、空気/Gibbs 膜界面における分子配向や分子密度を評価した。Gibbs 膜を形成する脂肪酸は親水基であるカルボキシ基 (-COOH) を有するが、カルボキシ基がプロトン解離している状態とそうでない状態とでは界面とバルクとの間の分配比が大きく異なることが報告されている^[8]。脂肪酸炭化水素鎖の配向は親水基の構造

の影響を受けると考えられるため、空気/脂肪酸水溶液界面における HD-VSFG スペクトルの pH 依存性を測定することで、親水基の形状による界面の微視的構造の違いについて考察した。

炭素数が 9, 10, 11, 12 の脂肪酸について純水溶液 (pH 4~5)、塩基性水溶液 (pH ~13)、酸性水溶液 (pH ~2) をそれぞれ調製した。本研究で使用した脂肪酸の pKa は 4.8 程度であるので、純水溶液では 22~57% の脂肪酸がプロトン解離していると推測できる。塩基性水溶液では全ての脂肪酸がプロトン解離しており、酸性水溶液では全てのカルボキシル基がプロトン化されている。脂肪酸水溶液 23 mL をテフロン製のトラフ (64 × 64 mm²) に注ぎ、分光測定に供した。分光測定に供した溶液の濃度を表 1 に示す。脂肪酸疎水鎖の配向を反映する CH 伸縮振動領域の HD-VSFG スペクトルを異なる偏光組み合わせ (SSP (和周波光 : S 偏光, 可視光 : S 偏光, 赤外光 : P 偏光), PPP, SPS) で得た。

表 1 : 分光測定を行った脂肪酸溶液の濃度 (mM)

	純水	塩基性	酸性
C ₉	0.2	60	0.2
C ₁₀	0.1	30	0.2
C ₁₁	0.05	10	0.2
C ₁₂	0.02	4	0.2

4. 研究成果

空気/脂肪酸水溶液界面において脂肪酸が単分子膜を形成する濃度を見積もるため、脂肪酸水溶液の表面張力濃度依存性を Wilhelmy 法によって測定した。図1にウンデカン酸 (C11) 純水溶液の表面張力濃度依存性を示す。脂肪酸水溶液の表面張力の濃度依存性は、A, B, C の3つの領域に分けることができる。領域 A では濃度が上がるにつれて脂肪酸が界面に吸着していき、表面張力は変化しない。領域 B になると、界面において脂肪酸が飽和する。この状態では濃度が高くなるにつれてこの下の部分に分布する脂肪酸が増えるので表面張力が徐々に減少する。領域 C になると脂肪酸がミセルを形成するようになるため、濃度が上がっても表面張力は変化しなくなる。領域 B の傾きから分子占有面積を見積もることができる。見積もられた分子占有面積は C9 が 32.4 \AA^2 , C10 が 27.0 \AA^2 , C11 が 28.3 \AA^2 , C12 が 18.8 \AA^2 であった。分子占有面積は最小のものから順に、C12, C10, C11, C9 となっており、炭素数が偶数の脂肪酸の方が、分子占有面積が小さい傾向が観測された。分子占有面積が小さいほど、脂肪酸は水面で密に充填されていると考えられるので、炭素数が偶数の脂肪酸の方が界面で密に分布していると推測できる。

この結果についてより詳細に検討するため、空気/脂肪酸水溶液界面に HD-VSFG 分光を適用した。図5に示した、SSP 偏光組み合わせで測定した C12 水溶液の HD-VSFG スペクトルには4つのピークが観測され、低波数側から順に CH_2 対称伸縮振動, CH_3 対称伸縮振動, CH_3 フェルミ共鳴, CH_3 逆対称伸縮振動と帰属される 2857 と 2883 cm^{-1} に観測された二つの対称伸縮振動のバンドの強度比から脂肪酸炭化水素鎖の配向性を評価した。 CH_2 バンドの強度は炭化水素鎖に含まれるゴーシュ欠陥が多いほど大きくなる。対照的に、 CH_3 バンドの強度は炭化水素鎖がよく配向しているほど大きくなる。そのため、 CH_2 と CH_3 の対称伸縮振動のバンド強度比から炭化水素鎖の配向性を評価できる。強度比が大きいほど炭化水素鎖の配向性は低くなり、脂肪酸炭化水素鎖に含まれるゴーシュ欠陥の数が多くなる。強度比が小さいと配向性は高くなり、炭化水素は all-trans 形に近

◆ウンデカン酸(C₁₁)水溶液

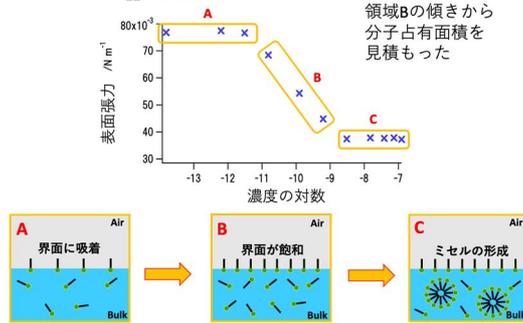


図4：脂肪酸水溶液の表面張力濃度依存性

◆0.025 mM C12 水溶液

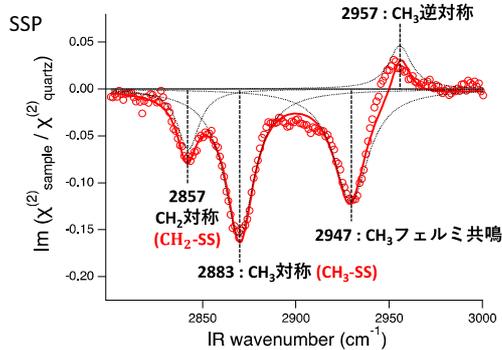


図5：脂肪酸 (C₁₂) 純水溶液の HD-VSFG スペクトル

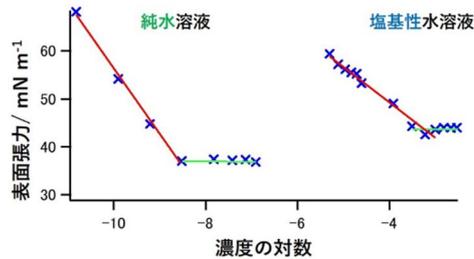


図6. ウンデカン酸 (C₁₁) 純水溶液と塩基性水溶液の表面張力の濃度依存性

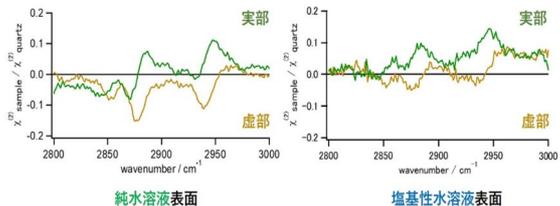


図7. ウンデカン酸 (C₁₁) 純水溶液 0.05 mM と塩基性水溶液 0.01 M の $\chi^{(2)}$ スペクトル

い配向を取る。末端 CH_3 基の数はどの脂肪酸も一つだが、 CH_2 基の数は鎖長に依存するので強度比を CH_2 基の数で規格化した。規格化した強度比は小さいものから順に、C12, C10, C11, C9 であった。この結果から、炭素数が偶数の脂肪酸の方が奇数のものより炭化水素鎖の配向性が高く、all-trans 形に近いと考えられる。融点、密度、粘度などのアルカンの物性に偶奇性があることは既に報告されている。密度や粘度のような巨視的な物性と、本研究で調べたような微視的な分子構造が同じ傾向を示すのは興味深い。

脂肪酸のプロトン解離が疎水鎖の配向に与える影響について考察するため、塩基性水溶液に脂肪酸を溶かし、全ての脂肪酸がプロトン解離した状態で表面張力測定および分光測定を行った。図 6 に C11 純水溶液と塩基性水溶液の表面張力依存性を示す。塩基性水溶液に対する脂肪酸の溶解度は純水の場合より大きいので、塩基性の表面張力依存性は純水の場合と比べて右にシフトしている。界面が飽和する脂肪酸濃度(表 1)で空気/脂肪酸水溶液界面の二次非線形光学感受率($\chi^{(2)}$)スペクトルを測定した(図 7)。 $\chi^{(2)}$ は複素数であり、図 7 の緑の線が実部、黄色の線が虚部スペクトルを表す。 $\chi^{(2)}$ の虚部スペクトルは界面の“吸収スペクトル”と見なすことができる。脂肪酸塩基性水溶液表面の $\chi^{(2)}$ スペクトルは、純水溶液と比べてバンド幅が太くなっており、脂肪酸疎水鎖の配向分布が純水の場合よりも広がっていると考えられる。 CH_2 基と CH_3 基の対称伸縮振動のバンドの強度比の鎖長依存性を調べたところ、塩基性水溶液では純水の時ほどはっきりとした偶奇性は観測されなかった。強度比は純水の時と比べてどの鎖長でも塩基性の方が大きくなっており、塩基性水溶液表面の方が脂肪酸炭化水素鎖の配向性が低くなっている。プロトン解離した脂肪酸は界面よりバルクに分配されやすいとされている^[7]ので、界面に分布できる脂肪酸が減少したことで疎水鎖の配向性が低下したと考えられる。

酸性水溶液についても分光測定を行ったところ、得られたスペクトルには CH_2 基と CH_3 基に由来するバンドが観測された。脂肪酸炭化水素鎖の配向が all-trans である場合、SFG は二次の非線形光学過程なので CH_2 基由来の信号は発生しない。 CH_2 基由来の振動バンドが観測されたことから酸性水溶液中で脂肪酸炭化水素鎖には gauche 欠陥が存在していることがわかった。SSP 偏光組み合わせの振動バンドが純水溶液の時よりも幅が太くなっていることから、脂肪酸疎水鎖の配向分布が純水の場合よりも広がっていると推測できる。先行研究ではカルボキシ基がプロトン化されている脂肪酸は脱プロトン化されているものより空気/水溶液界面に分布しやすいとされている。酸性水溶液中では全てのカルボキシ基がプロトン化されているので、純水溶液の場合よりも界面における脂肪酸密度が大きくなり、その結果として脂肪酸疎水鎖のパッキングがより密になるので配向分布は狭くなると予想していた。しかし、本研究で得られた結果はこの予想と反していた。この理由を現段階では説明できていない。 CH_2 基と CH_3 基の対称伸縮振動のバンドの強度比の鎖長依存性を調べたところ、塩基性水溶液の時と同様にはっきりとした偶奇性は観測されなかった。カルボキシ基がプロトン化されている状態と脱プロトン化されている状態の両方が存在していることが、水溶液表面での分子配向に影響を与えている可能性があるが本研究ではそれについて十分に考察するための結果を得ることができなかった。

参考文献

- [1] Eienthal et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 14384. [2] Enami et al. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 024702. [3] Rossingnol et al. *Science* **2016**, *353*, 650. [4] M. Shrestha et al. *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 5716. [5] Perrine et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 29378. [6] Adams and Allen, *Atmosphere* **2013**, *4*, 315. [7] Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 034202. [8] Badban et al. *ACS Omega* **2017**, *2*, 5565.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

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 -

1. 著者名 Nojima Yuki, Shimoaka Takafumi, Hasegawa Takeshi, Ishibashi Taka-aki	4. 巻 127
2. 論文標題 Molecular Orientations of Myristic Acid Derivatives with Different Perfluoroalkyl Chain Lengths at the Air/Water Interface Evaluated by Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation Spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 12349 ~ 12356
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.3c02636	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 野嶋優妃, 石橋孝章
2. 発表標題 過冷却水上に形成した脂質単分子膜のヘテロダイン検出と周波発生分光
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

液体脂肪酸の光反応による活性酸素の生成－海洋表面やエアロゾル界面の化学の理解に貢献－
<https://www.tsukuba.ac.jp/journal/pdf/p20220908130000.pdf>

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
---------	---------