

PM2.5 から光化学スモッグ原因物質が発生するメカニズムを解明

北海道大学大学院工学研究院の関川太郎准教授、同大学院理学研究院武次徹也教授及びコペンハーゲン大学理学部(デンマーク)の Oliver Schalk 博士らの国際研究チームは、大気汚染物質 PM2.5 を構成する分子の一つである o-ニトロフェノールへの光照射により亜硝酸が生成される過程を、極端紫外フェムト秒光パルス光源を用いて、光照射直後から亜硝酸が解離(生成)するまでをリアルタイムで観測し、約 400 フェムト秒後から解離し始めることを明らかにしました。

亜硝酸は大気中における光化学スモッグを引き起こす光化学オキシダント生成の原因物質の一つと考えられており、亜硝酸の由来に関心が持たれています。一方、ニトロフェノール類は化石燃料の燃焼により大気中に放出され、PM2.5 などの大気中微粒子として存在します。本研究により、o-ニトロフェノールに太陽光が照射されることが亜硝酸生成の直接要因の一つであることが明らかになりました(図 1)。

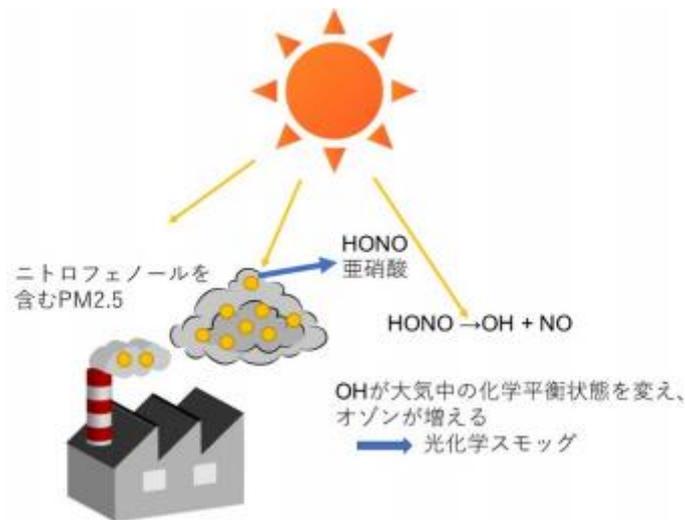


図1 ニトロフェノールから解離した亜硝酸と光化学スモッグの関係。大気中では太陽光で解離が起きる。

亜硝酸生成の観測は、研究チームが開発した独自の極端紫外フェムト秒光パルス光源により初めて可能となり、同光源の高い実用性を示しています。また、o-ニトロフェノールから亜硝酸が生成される光分解メカニズムは、高精度の量子化学計算と測定結果を比較することで同定しました。

【研究手法】

ポンプ光により化学反応を開始し、遅延時間をつけたプローブ光で変化を観測するポンプ・プローブ法により、化学反応の進行を捉えました。亜硝酸を検出するには波長が短いプローブ光が必要なため、これまで観測することは困難でした。研究グループは、高次高調波発生を利用して独自に開発した極端紫外フェムト秒光パルス光源を光電子分光に適用しました(図2)。

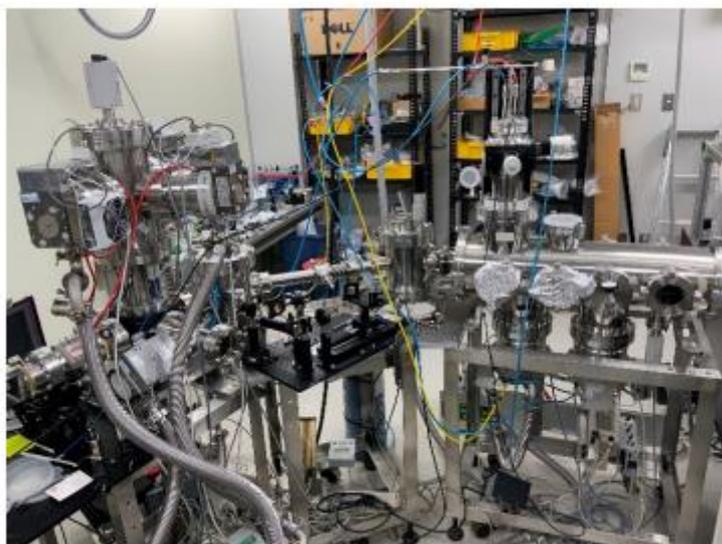


図2 極端紫外フェムト秒光パルス光源と光電子分光装置

【研究成果】

研究グループは以上の方法を用いた結果、亜硝酸のリアルタイム観測に初めて成功しました。測定した光電子スペクトルを高精度の量子化学計算と比較することで、分子の状態を決定しました。光励起後、光電子スペクトルは時々刻々と変化します。亜硝酸を示す信号は、光励起後 374 フェムト秒後から現れ、時定数 433 フェムト秒で徐々に強くなることがわかりました(図3)。すなわち、374 フェムト秒後から解離が始まります。

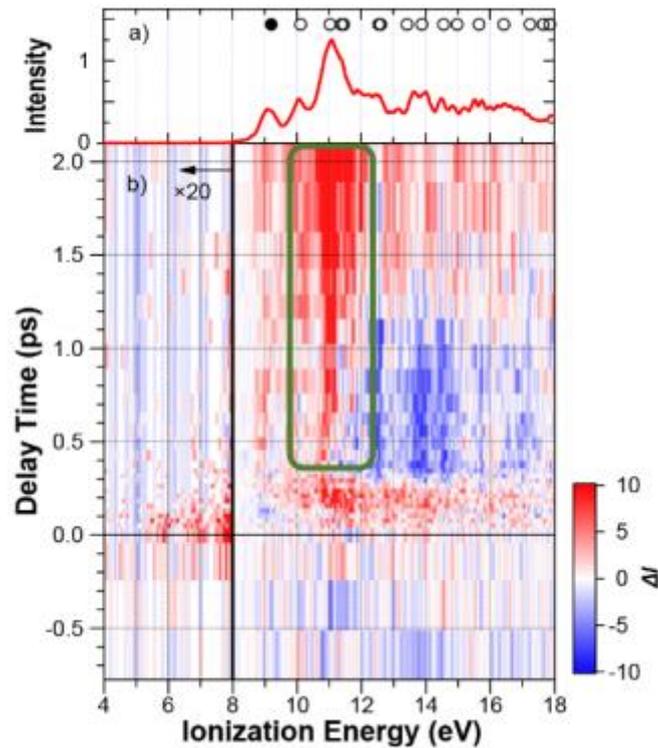


図3.a)光電子スペクトル,b)そこからスペクトル変化。イオン化エネルギー(横軸)10~11eV 付近で遅延時間(縦軸)0.5 ピコ秒(1 ピコ秒= 1000 フェムト秒)以降(緑色枠線内),信号が強くなり,これは亜硝酸の生成を示す。

これまでの研究では光照射直後の状態のみが観測され、亜硝酸の生成過程については推測するしかありませんでした。本研究により、亜硝酸の生成に至るまでにいくつかの状態を経由することが解明され、このような化学反応の進行には、光照射により分子の形状が歪むことが重要だと考えられます(図4)。さらに、*o*-ニトロフェノールへ太陽光が照射されることが亜硝酸生成の直接要因の一つであることも明らかになりました。

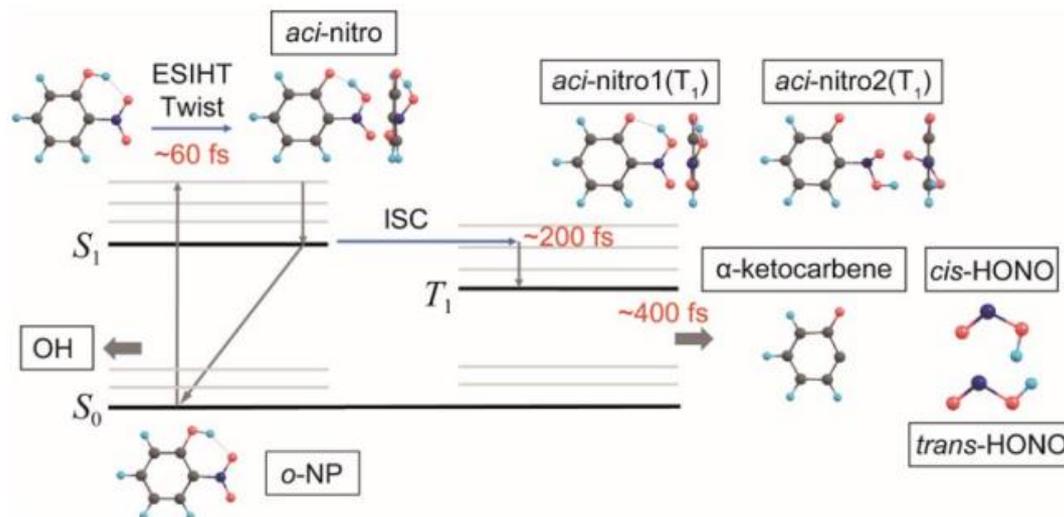


図4. *o*-ニトロフェノール(*o*-NP)への光照射により(真上への遷移), 構造を変化させながら亜硝酸(HONO)が生成される過程(右下方向)。光の吸収により, 平面だった分子が歪み, 時間とともに HONO が外れる。

論文情報

タイトル Real-Time Probing of an Atmospheric Photochemical Reaction by Ultrafast Extreme Ultraviolet Pulses: Nitrous Acid Release from *o*-Nitrophenol

雑誌 Journal of Physical Chemistry Letters

DOI 10.1021/acs.jpcllett.0c03297

日本語原文 <https://www.hokudai.ac.jp/news/2021/01/pm25.html>