

化学反応は水内部より水表面でより速く進むのか？

—気液界面の化学反応の超高速観測—

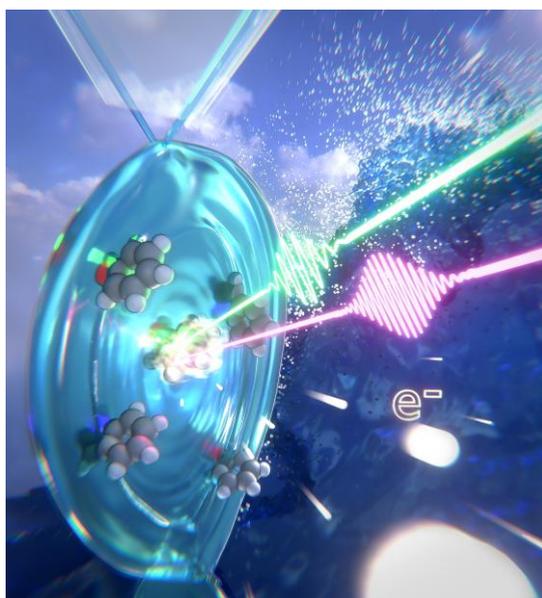
概要

地球表面の約 7 割は海であり、大気中にはエアロゾルと呼ばれる微粒子や雨粒のような液滴が多数浮遊しています。こうした液体には必ず空気と接する境界である「表面（界面）」があり、特に表面に分子がある場合にはお風呂での半身浴のように分子の一部だけが水に浸った状態にあります。その結果、空気と水の境界では化学反応が水溶液の内部とは異なる速度で進む可能性があります。実際、大気科学や合成化学の研究で分野では、液体表面の反応が通常の水溶液中での反応よりも桁違いに速く進行することを示唆する例が見いだされています。ただ、反応が促進される原因として、疎水性（水を嫌う）分子が水の表面に集まりやすいために、表面の分子の濃度が内部より高くなる結果、見かけ上表面で反応が活発に見える場合もあります。では、**もし 1 個の分子を水の表面に置いた場合と、水の内部に置いた場合では、反応速度は実際に異なるのでしょうか。**もし違いがあるとすれば、一体どの程度違うのでしょうか。

京都大学大学院理学研究科の鈴木俊法教授と山本遥一助教の研究チームは、水溶液を真空中に噴出して微小な液体膜を作り、その表面にあるフェノールやインドール分子にレーザー光を照射して光化学反応を開始させ、反応速度を調べました。その結果、**表面にある分子は、水の内部に比べて反応が約 10 倍速く進行することを確認しました。**

これまで固体触媒の上で化学反応が起こりやすくなることはよく知られていましたが、水の表面そのものが化学反応を促進するという結果は、環境科学や物質合成化学を深く理解するための新しい観点を提供すると共に、水表面の特異な化学環境を利用した反応制御の可能性を示すものであり、今後の研究の発展が期待されます。

本研究成果は、2025 年 12 月 31 日に米国化学会誌 *Journal of the American Chemical Society* の電子版に掲載されました。



図：フェノールやインドール分子が浮かんだ水の表面の超高速観測。真空中に導入した膜状の液体を使って水の表面で進む反応の速度を精密に測定できる。

1. 背景

地球表面の約 7 割は海で覆われており、大気中にも雨粒のような多数の水滴が存在しています。こうした水の内部と表面では、分子を取り巻くミクロな環境が大きく異なることが想像できます。例えば、水の表面に分子がある場合は「半身浴」のように分子の一部だけが水に浸かっており、内部では分子は周囲を完全に水に囲まれています。

水は自然界に普遍的に存在する液体ですが、**水素結合**や分子内の電荷の偏り（部分電荷）^[1]といった独特の性質を持ち、溶け込んだ分子に大きな影響を与えます。水分子では水素原子がわずかに正、酸素原子がわずかに負の電荷を持つため、分子を電氣的に強く取り囲みます。この効果は、電氣的な偏りをもたない有機溶媒（無極性溶媒）と比べてはるかに大きいものです。

したがって、**水中深くにある分子と水表面に位置する分子では、反応性が大きく異なる可能性**があります。しかし水表面（空気と水の境界）の分子はごく少数であり、それらの反応を選択的に調べるには極めて高感度な分析手法が必要となり、その実験手法の開発が待たれていました。

2. 研究手法・成果

この課題に対して研究グループは、界面に存在する分子を最も高感度に観測できる手法として、**光電子分光法**^[2]を採用しました。分子に光を当てて電子を放出（イオン化）させ、その電子の運動エネルギーを測定することで、電子が放出された分子の状態を精密に調べることができます。

実験では、空気を完全に排除した真空中に水溶液を直径約 20 μm の微小な液体ジェット^[3]として噴射し、これらを衝突させて薄い液体膜を形成しました。この膜に紫外光を照射して水表面の分子の光化学反応を開始し、続いてより高エネルギーの極端紫外光^[4]を当てて電子を放出させ、反応の進行を追跡しました。

この方法により、フェノール分子やインドール分子^[5]が光を吸収した後に生じる励起状態（ $^1\pi\pi^*$ ）から、化学反応が起こりやすい別の励起状態（ $^1\pi\sigma^*$ ）へと移行する過程を、 **10^{-12} 秒（ピコ秒）スケールの超高速で追跡**しました。得られたデータを解析したところ、

- **フェノールは水溶液内部の約 10 倍の速さで表面において反応が進行**
- **インドールも同様に約 10 倍速く反応**

することが明らかになりました。

解析の結果、これらの反応速度は $^1\pi\pi^*$ 状態から $^1\pi\sigma^*$ 状態へ移る際の**エネルギー障壁**の高さによって決まり、分子が水に完全に囲まれている場合は $^1\pi\sigma^*$ 状態のエネルギーが高くなり、結果として障壁が高くなるため反応は遅くなることが分かりました。水表面の「半身浴状態」にある分子では、周囲の水分子の影響が弱く、障壁が低いため**反応が著しく速く進行**します。この研究によって、真空中に液体ジェットを噴出し、光電子分光によって液体表面（あるいは気液界面）の化学反応を詳細に研究する方法論が確立されました。

3. 波及効果、今後の予定

水は地球上の生命活動に不可欠であり、**水の表面で起こる化学反応を正確に理解することは、環境化学の発展にとって極めて重要**です。もし水表面を利用して反応を意図的に加速できるのであれば、物質合成やエネルギー化学の分野にも大きな応用が期待できます。

さらに、このような界面反応の精密な理解に基づき、将来的にはコンピュータによってさまざまな反応過程を予測できるようになると考えられます。これにより、実験的には困難な環境、例えば他の惑星や極限環境における化学反応まで検討することが可能となり、科学の新たな展開につながるでしょう。

4. 研究プロジェクトについて

この研究は京都大学大学院理学研究科鈴木俊法教授を代表者とする科学研究費補助金特別推進研究(21H04970)「化学反応における超高速非断熱ダイナミクスの研究(2021-2025)」によって行われました。

<用語解説>

[1] 水素結合、部分電荷

化学結合で結ばれた原子の間には電荷の偏りが生じることがありますが、この偏りの大きさは電子の電荷一つ分にも満たないため、部分電荷と呼ばれます。正の部分電荷をもつ水分子中の水素原子は他の分子の負の部分電荷をもつ原子と電気的に引き合い、水素結合と呼ばれる弱い結合を作ります。水素結合は水の特異な性質の源であると同時に水溶液中の化学反応にも大きな影響を与えます。

[2] 光電子分光法

物質に高エネルギーの光を当てて電子を放出させ、その電子のエネルギーを測ることで、分子の中の電子状態を調べる手法です。分子の持つ電子の配置や結合の特徴を知ることができます。

[3] 液体ジェット

直径数十マイクロメートル程度のノズルから高速に噴射される、精密に制御された「水鉄砲」のような液体の流れです。真空中では、水は蒸発による冷却で瞬時に凍ってしまいますが、液体ジェットは、凍ってしまう前に観測領域を通り抜けるため、凍る前の「液体の水」の表面を調べることができます。

[4] 極端紫外光

可視光線よりも波長が短く、目に見えない高エネルギーの光です。反応中のどんな状態の物質からも電子を放出させることができるので、反応の全体像を調べることができます。

[5] フェノール、インドール

いずれもベンゼン環を骨格にもつ有機化合物で、フェノールはベンゼン環に OH、インドールは窒素を含むピロール環が結合した構造をしています。通常、炭化水素はほとんど水に溶けませんが、これらの分子は OH や NH を介して水素結合を作ることができるため、水にわずかに溶けます。このように水になじむ部分と水を嫌う部分を併せ持つ分子は、水の中よりも空気と水の境界（表面）に集まる性質があります。水の表面にあるこれらの分子は、水の内部とは異なる、特殊な環境にあると考えられます。

< 参考図表 >

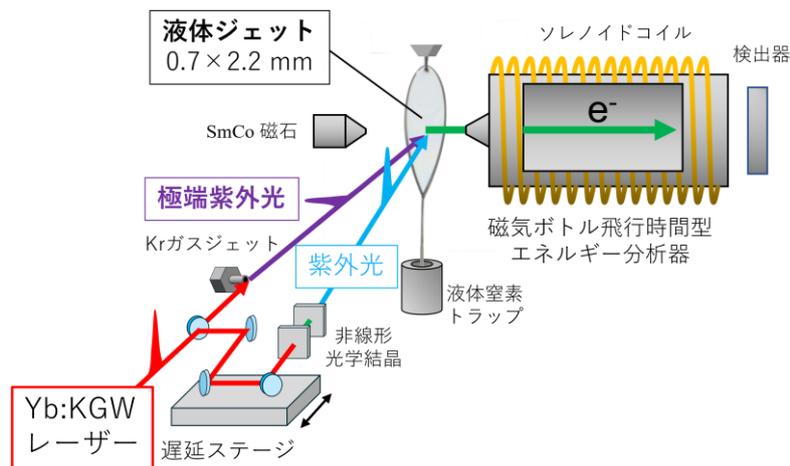


図 1:光電子分光の装置図

フェノール及びインドール水溶液の液体ジェットに紫外パルス照射して光化学反応を開始させ、そこから少し遅れて電子を放出させる極端紫外パルス照射する。その遅延時間を少しずつ短くしながら電子を観測し、反応の変化を追跡できる。

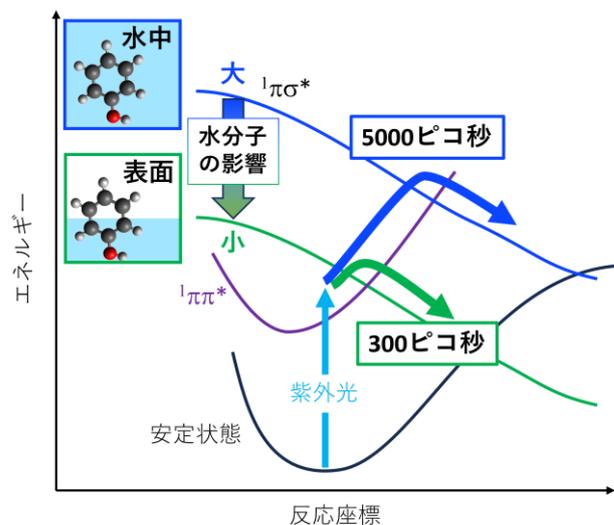


図 2: フェノールの光化学反応の概念図

フェノールに紫外光を照射すると、励起状態 ($1\pi\pi^*$) から、化学反応が起こりやすい別の励起状態 ($1\pi\sigma^*$) へと反応が進行する。この反応が水の表面では水中の 10 倍早く起こることを明らかにした。

< 研究者のコメント >

液体表面という特殊な環境にある分子の数は非常に少なく、その化学反応を精密にかつ高速に追跡することは技術的に非常に困難でした。今回、液体ジェットと最先端レーザーを用いた光電子分光法を組み合わせた新しい実験手段の開発によって、水溶液表面の化学反応を詳細に調べる突破口が開かれたことで、環境化学や物質科学の種々の問題を解決する前進が得られると期待しています。今後は、より複雑な化学反応の研究へと広がっていきたいと考えています。

<論文タイトルと著者>

タイトル：Charge Separation Dynamics of Aromatic Molecules at Aqueous Interfaces Revealed by Ultrafast Photoelectron Spectroscopy (超高速光電子分光による水溶液界面における芳香族分子の電荷分離ダイナミクスの解明)

著者：Yo-ichi Yamamoto and Toshinori Suzuki

掲載誌： *Journal of the American Chemical Society* DOI： 10.1021/jacs.5c18369