

空気—水の界面で起こる化学反応

水が存在するところ、必ず水の界面が存在する。特に、空気/水界面は我々の身近に存在しているにもかかわらず、そこで起こる化学反応についてはまだよくわかっていない。本稿では、水滴の分解過程を利用した界面選択性のある質量分析法と、それを用いて明らかにした大気中のエアロゾル・雲粒の成長と変質に関連する界面反応機構について紹介する。さらに、今後の研究の展望として、空気/水界面に存在する分子の集合体（ドメイン）が界面反応に与える影響について、またドメインの性質を解明するための分析化学的アプローチについて議論する。

江波 進一

1 はじめに

地球上において、水 (H_2O) は気体、液体、固体として存在する。気体の水は、効果的な温室効果ガスとして働き、大気の掃除屋と呼ばれる OH ラジカルの主要なソースでもある¹⁾。固体の水は、極域において太陽光を反射する一方、極域成層圏に発生する雲の構成要素（硝酸との混合氷、PSCs）として、オゾンホールが発生に寄与している²⁾。液体の水は、ヒトの主要な構成分子であり、植物が行う光合成の材料でもあり、さらに地球の気候をコントロールする海洋を形成している。また、大気中に浮遊する液体の水にはエアロゾルや雲粒があり、

地球の気候に影響を与えている。

このように、水は最も身近かつ重要な分子として存在している。ところが、水が存在するところ、必ず水の界面（水と水が接する物質の境界）が存在するという事実は普段あまり意識されることがない。特に、エアロゾルや雲粒、ヒトの肺胞などが接触している空気との境界である空気/水界面は、最も普遍的な水の界面であるといえる。大気における主要な酸化剤は気体オゾンと気体 OH ラジカルであり、液体のエアロゾル・雲粒と出会うと、空気/水界面で反応が起こる³⁾。この界面反応によって、大気エアロゾルや雲粒は変質していく（図 1）。その結果、エアロゾル・雲粒の様々な特性が変化し、気

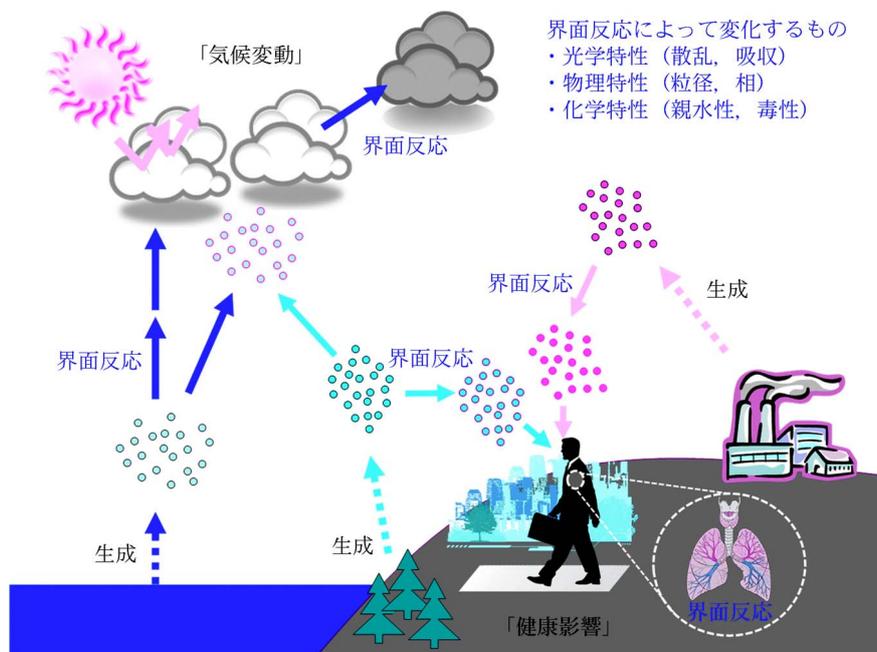


図 1 大気環境で起こる界面反応

エアロゾル・雲粒は空気/水界面で起こる反応によって変質していく。またエアロゾルやオゾンなどの大気汚染物質をヒトが吸引した時、空気/肺胞界面で反応が起こり、人体に悪影響を与えている。

候に大きな影響を与えることになる。また、ヒトが大気汚染物質を吸引すると、肺胞の表面に含まれる上皮被覆液と空気の界面で反応が起こるため、大気汚染物質の人体への有害性を理解する上でも、界面反応は重要である。

空気/水界面は、空気中や水中といった均一な媒体とは異なる特殊な反応場である。空気/水界面では、わずか数 Å (10^{-10} m) の深さ範囲で水分子の密度が 1 g/cm^3 (水中) から急激に 0 g/cm^3 (空気) になる⁴⁾。その結果、空気/水界面に存在する化学種の密度分布は深さ方向に偏りが生じ、それぞれの存在する層によって反応速度や生成物が変わってくる。例えば、オクタン酸やスベリン酸などの長鎖の有機酸は空気/水界面の最表面に分布するため、気体 OH ラジカル (大気的主要なラジカル) の酸化反応を受けやすい。一方で、酢酸やシュウ酸などの短鎖の有機酸は、界面よりも液中を好むため、空気/水界面での OH ラジカルによる酸化を受けにくい⁵⁾⁶⁾。また、無機物イオンにおいても、海洋起源のエアロゾルに含まれるヨウ化物イオン (I^-) は空気側の最表面に濃度分布の極大を持つため、気体オゾンと優先的に反応し、気相にヨウ素化合物を放出する⁴⁾⁷⁾。このように、空気/水界面では深さ方向に溶媒と溶質の分布に偏りが生じており、それが反応メカニズムに劇的な影響を与えている可能性がある。しかし、従来の室内実験研究では、液滴トレイン法やフローチューブ反応管法などを用いた取り込み係数 γ (気体分子の液体への衝突数に対する気体分子の消失数の比) の導出にとどまり、空気/水界面で起こる反応の理解はほとんど進んでこなかった⁸⁾。その結果、界面反応が大気や生体に及ぼす影響を評価することができなかった。

2 空気/水界面で起こる反応測定手法

近年、水のマイクロジェットの分解過程を利用した空気/水界面で起こる反応測定手法が開発された (図 2)。実験手法の模式図を図 2 に示す。反応場となる空気/水界面はネブライザー (霧吹き) によって水溶液のマイクロジェットを発生させることで供給される。このマイクロジェットに気体オゾンなどの反応性ガスを吹き付け、反応を引き起こす。反応性ガスは空気/水界面に吸着し、そこで界面反応を起こす。また一部の反応性ガスは気相に脱離するか、液相に拡散する。

界面反応が起こった後の水のマイクロジェットに含まれる初期液滴は、ネブライザーの窒素ガスによってフィルムと縁 (へり) に変形する (図 3)⁹⁾¹⁰⁾。フィルムには空気/水界面を好む界面活性なイオンが多く集まり、縁には液中を好む界面不活性なイオンが自動的に集まる。フィルムは μm 以下のサイズの微小液滴に、縁は μm 以上の大きい液滴にそれぞれ分解する。微小液滴は高温 (340°C 程度) の乾燥窒素によって急速に乾かされることによって、表面におけるクーロン反発を起こし、最終

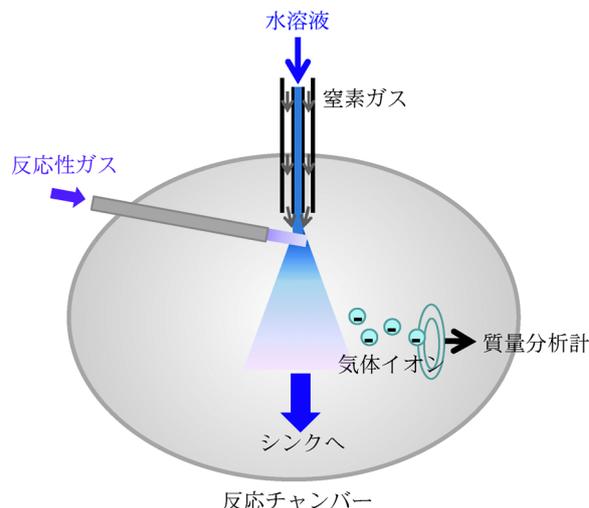


図 2 水のマイクロジェットを用いた気液界面で起こる反応測定手法の模式図

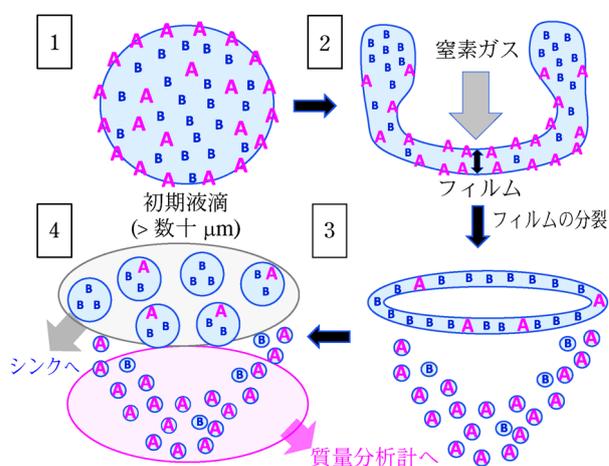


図 3 液滴の分解過程とイオン選別のメカニズム
「3」「4」の微小液滴 (μm 以下) では、初期液滴に含まれている界面活性なイオン A が、バルクを好むイオン B よりも相対的に多い。これらの微小液滴由来のイオンが選択的に質量分析計に取り込まれる。

的に気相にイオンを放出する。この気相に放出されるイオンを四重極質量分析計で検出する。一方、縁に由来するサイズの大きい液滴はそのままシンクに捨てられるため、そこに含まれるイオンは検出されない。これらのプロセスの結果、初期液滴の空気/水界面に含まれていた界面活性なイオンが選択的に検出される¹⁰⁾¹¹⁾。

上記のメカニズムを実証する実験結果として、炭素鎖の異なる 7 種類の直鎖のカルボン酸 $\text{R}_n\text{-C}(\text{O})\text{OH}$ (例: $n=1$ は酢酸, $n=7$ はオクタン酸) を等濃度含む混合溶液のマイクロジェットの質量スペクトルを図 4 に示す。酸解離定数 $\text{p}K_a$ は皆ほぼ同じ ($\text{p}K_a \approx 4.8$) であるため、アルキル鎖の長さ、すなわち界面活性度のみが異なる。カルボキシレートイオン $\text{R}_n\text{-C}(\text{O})\text{O}^-$ の信号強度が、アルキル鎖が長くなるにつれ、段階的に大きくな

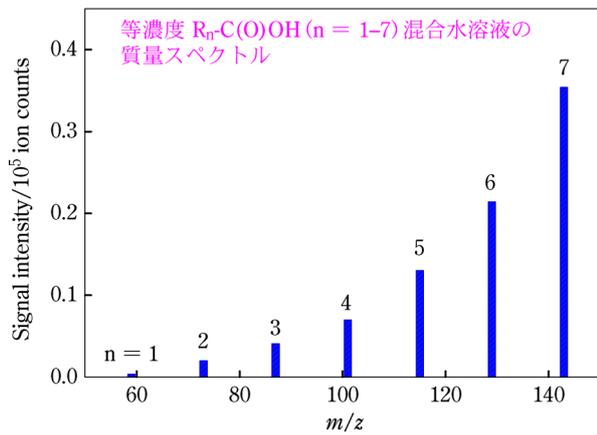


図4 アルキル基の長さが異なる7種のカルボン酸 $R_n-C(O)OH$ を等濃度 (10 μM) 含む混合水溶液のマイクロジェットでの質量スペクトル

ることがわかる。この結果は、バルク濃度は同じであるにもかかわらず、界面活性な $R_n-C(O)O^-$ ほど大きい質量スペクトルの信号として現れることを意味している。この結果は、図3で示した液滴の分解・イオン選別のプロセスと一致する。同様の界面選択性が、有機物イオンだけではなく、無機物イオンにおいても確認されている¹⁰。

本手法の最大の特徴として、深さ約1 nmの空気/水界面で起こる反応による中間体・生成物を質量分析法で直接検出できる点があげられる¹⁰⁾¹²⁾¹³⁾。タイムスケールは約10マイクロ秒以内で、常温・大気圧で実験を行うことができる点も特徴である。この実験手法にパルスレーザー光を組み合わせることで、OHラジカルやペロキシラジカル ($RO_2\cdot$)、ヨウ素原子 ($I\cdot$) の界面反応を調べることもできる^{5)6)14)~16)}。本手法を用いた詳しい研究内容についてはレビューを参照されたい^{17)~19)}。

次項では、この新規手法を用いて空気/水界面で起こる反応の研究を行った例を紹介する。

3 空気/水界面で起こるクリーギー中間体の反応機構

本章では、エアロゾルや雲粒の成長と変質の鍵となるクリーギー中間体(crieggee intermediates, CIs)とは、 $C=C$ 二重結合を持つ不飽和炭化水素とオゾンの反応で中間体として生成するカルボニルオキシドであり、ジラジカル/両性イオンの性質を持つ極めて不安定な化学種である²⁰⁾。大気中におけるCIsの主要なソースは、植物起源の揮発性有機化合物(biogenic volatile organic compounds: BVOC)とオゾンの反応である。BVOCsの放出量は地球上の全揮発性有機化合物(VOC)の90%に及ぶと言われている²¹⁾。気相反応で生成するCIsが対流圏におけるHOxサイクル(オゾンやOHラジカ

ルの循環)やエアロゾルの生成にかかわっている可能性が示唆されている。気相でのCIsの研究は近年進んできたが²⁰⁾、界面を含む不均一な系で起こるCIsの反応に関する実験研究はほとんど行われていなかった。BVOCsは酸性のエアロゾルの空気/水界面に効率よく取り込まれることが知られているため²²⁾²³⁾、酸性エアロゾルが気体オゾンと反応すると、空気/水界面にCIsが発生していると推測される。大気環境には膨大な量の空気/水界面が存在しており、BVOCsとオゾンの反応で発生するCIsの界面反応は、大気において重要な役割を果たしている可能性がある。

代表的なBVOCである β -カリオフィレン($C_{15}H_{24}$ の環状アルケン)と、塩化ナトリウム、カルボン酸を水:アセトニトリル($H_2O:AN=$ 体積比1:4)水溶液に溶解させて、マイクロジェットとして反応チャンバーに噴射する。マイクロジェットの垂直方向から気体のオゾンガスを吹き付け(図2)、空気/水界面でCIsを生成させる。CIsは空気/水界面に存在する水分子(H_2O)_n、カルボン酸と反応し、それぞれ α -ヒドロキシヒドロペルオキシド(α -HH)と α -アシルオキシヒドロペルオキシドという過酸化物を生成することが明らかになった²⁴⁾。CIsの反応生成物であるヒドロペルオキシド($-OOH$ 基を持つ化合物)は、塩化物イオン Cl^- との親和性が高く、水溶液に塩化ナトリウムを加えることで Cl^- -adductとして質量分析法で検出される²⁴⁾。また、空気/水界面では、CIsの一部は異性化することがわかった。

興味深いことに、カルボン酸のバルク濃度は水分子のバルク濃度の100分の1以下であるにもかかわらず、CIsは空気/水界面では水だけではなくカルボン酸とも優先的に反応することがわかった。特に、BVOC由来のカルボン酸である界面活性なピノン酸と極めて効率よく反応することが明らかになった(図5)²⁵⁾。ピノン酸のバルク濃度1 mMに対して、水分子のバルク濃度は11.1 Mであり、バルク濃度は約1万倍違うにもかかわらず、CIsは水分子に捕捉されることなく、ピノン酸と空気/水界面で反応していることになる。この界面特有の反応機構は、空気/水界面における界面活性な分子の濃縮と水分子の欠乏に由来する。実際に、分子動力学計算によると、水分子2000個で構成される液滴に140個のピノン酸を加えると、すべてのピノン酸が空気/水界面に吸着することが報告されており²⁶⁾、ピノン酸は極めて界面活性であることがわかる。また、CIsの異性化反応も、水分子の欠乏がもたらす空気/水界面特有の反応である可能性が高い²⁷⁾。

また、OHラジカルの捕捉剤である2-プロパノールを大過剰加えても生成物の信号強度が変化しないことから、CIs内での単分子反応によるOHラジカル生成は、水やカルボン酸との反応に比べて無視できるほど遅いことが明らかになった。気相における低分子量のCIsと

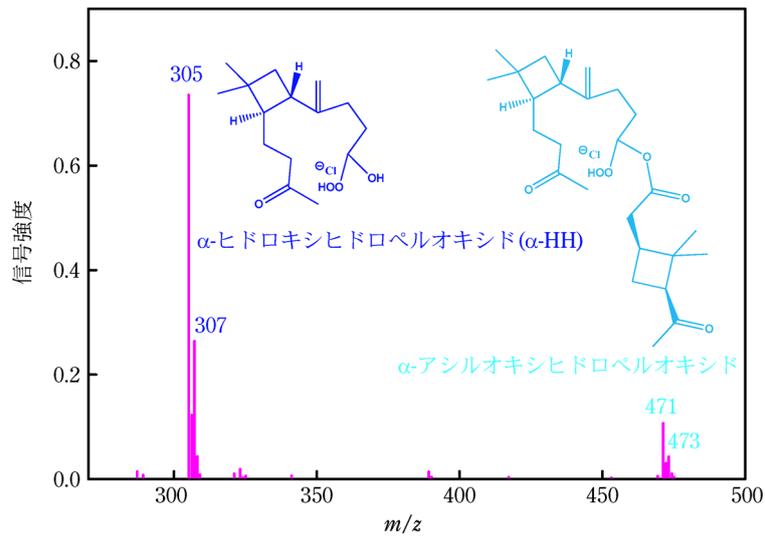


図5 (1 mM β -カリオフィレン+1 mM ピノン酸+0.2 mM 塩化ナトリウム) を含む水滴とオゾンガスの不均一反応によって空気/水界面に生成する生成物の質量スペクトル
塩化ナトリウム由来の Cl^- が生成物に付着し、負イオンとして検出される。

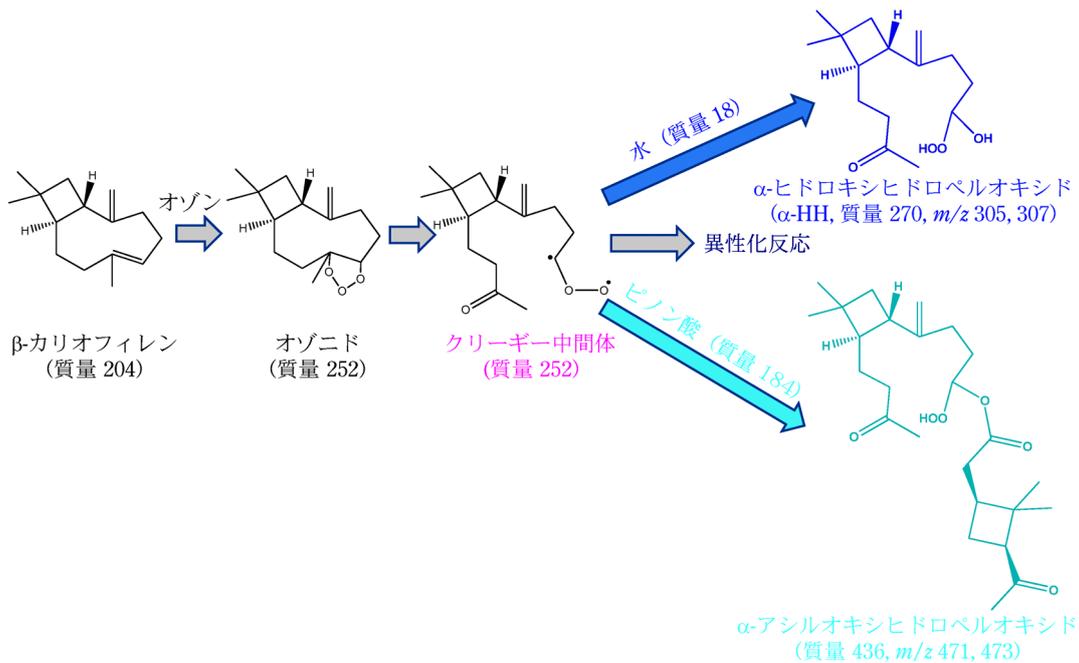


図6 空気/水界面で起こるクリーギー中間体 (CIs) の反応スキーム

ギ酸・酢酸の反応速度定数はほぼ拡散律速 ($k \approx 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) であることが知られているが²⁸⁾、気液界面における CIs とカルボン酸の反応を調べた研究は今回が初めてである。空気/水界面における CIs 反応スキームを図6に示す。

さらに、空気/水界面において CIs はカルボン酸だけではなく、アルコール、糖類 (レボグルコサンやグルコースなど) とも反応し、 α -アルコキシヒドロペルオキシドという過酸化物を生成することが明らかになっ

た^{29)~33)}。空気/水界面における CIs と $-\text{OH}$ 基を持つ化合物の反応では、ヒドロペルオキシドが生成するという普遍的な反応メカニズムが示唆された。さらに、空気/水界面における CIs の反応性を決定しているのは、反応相手の界面活性度、界面での分子配向、そして $-\text{OH}$ 基の気相酸性度 (脱プロトン化反応の自由エネルギー変化 ΔG_{acid}) であることが初めて明らかになった³¹⁾。

空気/水界面特有の CIs の反応が、大気中におけるエアロゾル・雲粒の成長と変質に大きな影響を与えている

可能性がある。上述の α -アシルオキシヒドロペルオキシドは揮発性が極めて低いため、空気/水界面で起こる CIs 反応によって、エアロゾル・雲粒の成長が促進される。重要なことに、実際の森林大気に存在するエアロゾルの成分分析をすると、CIs と BVOC 由来の有機酸が反応してできる α -アシルオキシヒドロペルオキシドが主として含まれることが最近のフィールド観測で明らかになっている³⁴⁾。気相中、液中で起こる CIs の反応では、このような α -アシルオキシヒドロペルオキシドの生成は説明が付かないため、上記に示した空気/水界面で起こる CIs の反応が、森林大気のエアロゾルの成長に貢献していると考えられる。

さらに、最近の研究によって、エアロゾル・雲粒の「内部」で起こる各種ヒドロペルオキシドの分解過程が明らかになりつつある^{35)~40)}。CIs と水の反応で生成する α -HH の分解には、溶媒中の水分量、pH、温度が重要なファクターとして寄与していることがわかってきた^{36)~38)40)}。 α -HH は酸性のエアロゾル・雲粒中で、数分~数時間の時間スケールでジェミナルジオールに変換され、同時に過酸化水素が発生することが明らかになった³⁸⁾。ジェミナルジオールも、 α -HH と同程度に揮発性が低いため、エアロゾル・雲粒の成長に貢献すると予想される。CIs とアルコールの反応でできる α -アルコキシヒドロペルオキシドも、 α -HH 同様に、酸性の条件下で分解し、ヒドロペルオキシド基 (-OOH) がヒドロキシ基 (-OH) に置き換わったヘミアセタールと過酸化水素を生成することが明らかになった⁴¹⁾。CIs とカルボン酸の反応でできる α -アシルオキシヒドロペルオキシドも分解によって、過酸化水素を生成するという報告がある³⁵⁾。このように、CIs 由来のヒドロペルオキシドは、エアロゾル・雲粒中では、速やかに過酸化水素に変換されていると考えられる。過酸化水素は水に極めてよく溶けるため、ヒトが CIs 由来のエアロゾルを吸引した時には、肺胞の上皮被覆液に過酸化水素が溶け出ている可能性がある。つまり、肺胞の空気/水界面で起こる界面反応には、過酸化水素が含まれることが予想され、エアロゾルの有害性を考えるうえで鍵となる化合物であるかもしれない。今後、さらなる研究が期待される。

4 今後の展望—よりリアルな界面で起こる反応機構の解明に向けて—

空気/水界面で起こる反応を直接的に測定できる手法の開発によって、大気中で起こる界面反応のメカニズムが明らかにされつつある。しかし、実際のエアロゾル・雲粒は、実験室で行う反応系と比べて、はるかに複雑である。特に、現状の界面反応研究では、溶媒自身が持つ不均一性を考慮していないという問題がある。例えば、水と「水と任意に混和する溶媒」の混合溶液には、空気/液体界面に分子の集合体（ドメインと呼ぶ）ができる

ことが知られている。巨視的には均一に混和している水：アセトニトリル (AN) の混合溶液の空気/液体界面には、ドメインが存在し、水と AN の混合割合によってその組成とサイズ、個数が複雑に変化する^{42)~48)}。このようなドメインが存在する反応場では、反応速度が反応物のバルク濃度に対して非線形的に応答するため、従来の反応速度論で議論することは不可能である。実際の大気中のエアロゾルや雲粒は多成分系であり、その空気/水界面においても同様のドメインが発生していると考えられる。

上述の実験手法を用いて、水：AN、水：テトラヒドロフラン (THF)、水：1,4-ジオキサン (DIO) の混合溶液と空気の界面で起こる反応機構の研究が行われた⁴⁹⁾。AN, THF, DIO はいずれも水と任意の割合で混和する。空気/混合溶液の界面で起こる β -カリオフィレン由来の CIs+水の反応（水和反応）によってできる α -HH と、CIs の異性化反応によってできるカルボン酸の生成量の比 ($R = \alpha$ -HH の信号/カルボン酸の信号) を、水：AN 中の水のモル分率に対してプロットしたものが図 7 である。CIs の水和反応と異性化反応は非常に速く、装置の時間スケール（約 10 μ s）内で完了しているため、R は「CIs がどれくらい水分子にアクセスできたか」を表していると考えられる。均一な系では、R は水分量に対して線形的に増加するはずであるが、得られたプロットでは、R は非線形的な挙動を示している。まず、水のモル分率が 0~0.15 の領域（図 7 中の I）では、R は緩やかに増加する。ところが、水のモル分率が 0.15~0.19 の間に R は急激に増加し、水のモル分率が 0.19~0.57 の領域（図 7 中の II）では、水の濃度が数倍増加しているにもかかわらずほとんど変化しない。一転して、水のモル分率が 0.57~0.74 の領域（図 7 中の III）では、R は再び急激に増加に転じる。同様の R の非線形的な増加が水：THF、水：DIO 混和溶液と空気界面における反応でも測定された⁴⁹⁾。

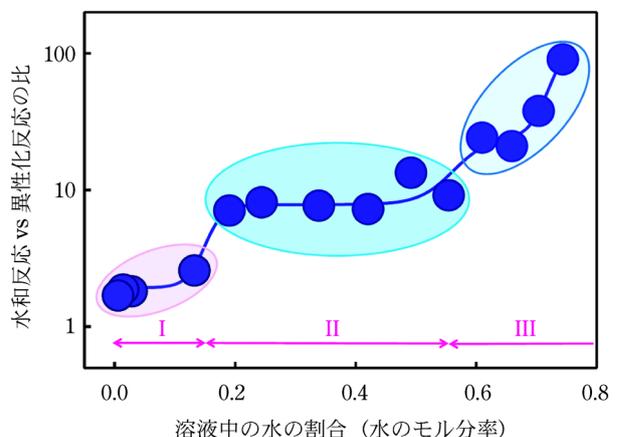


図 7 空気/混和溶液界面で起こるクリーギー中間体 (CIs) の水和反応 vs 異性化反応の比

このようなバルクの水分量に対する R の非線形的な挙動は、空気/混和溶液界面に存在するドメインに由来すると考えられる。具体的には、 $(\text{Cl}_s)_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{AN})_z$ で表されるドメインが R の挙動に関与していると推測される。例えば、R に変化がほとんど見られない領域 II では、バルクの水分量に対して、ドメインの組成が一樣であるのに対して、R が急激に増加する領域 III では、ドメインの組成中の $(\text{H}_2\text{O})_y$ 成分が多くなっている可能性がある。他のグループによる空気/水:AN 混合溶液界面の X 線光電子分光研究においても、界面では AN が不均一に分布し、混合溶液中の水の割合に対して、AN 密度が非線形的に変化し、上記のような領域 I, II, III に分類できることが報告されている⁴⁴⁾⁴⁵⁾。

このようなドメインが引き起こす界面反応の変化は、水:AN, THF, DIO 混合溶液にとどまらず、「水:水以外の液体の混合溶液」で普遍的に起こる可能性がある⁵⁰⁾。大気中に存在するエアロゾル・雲粒の界面や、肺胞の界面においてもドメインは存在しており、未知の働きをしていると考えられる。例えば、ドメイン内では均一な系よりも有機物の酸化反応が速く進むとしたら、エアロゾルの生成量は従来の想定よりも多くなるだろう。現在の大気モデルでは、エアロゾルの生成量を過小評価してしまう傾向があるため、観測とモデルの不一致を解決できるようになるかもしれない。また、ヒトの肺胞の上皮被覆液には脂質と界面活性タンパク質が存在しているが、ヒトが大気汚染物質を吸引した際に、脂質と界面活性タンパク質が集合したドメイン内で酸化反応が特異的に速く進み、炎症反応を引き起こす化合物が生成されている可能性がある。さらに、液体界面のドメインで起こる特異な反応を利用することで、これまでになく有機合成手法を開発できるかもしれない⁵¹⁾。実際に、空気/水:AN の界面では水の割合に応じてオーダーレベルの反応性の増加が観測されている⁴⁹⁾。今後は、このようなドメインを含む界面反応機構を解明し、大気中や生体内に与える影響、グリーンケミストリーとしての利用法を明らかにする必要がある。そのためには、まずは原子間力顕微鏡 (AFM) や和周波発生分光法 (SFG)、分子動力学シミュレーションなどを用いて、界面に存在するドメインの平均像を「可視化」する必要があるだろう。そして、本稿で紹介した手法などを用いて、組成がダイナミックに変化するドメイン内で起こる反応を直接測定し、その特性を解明していくことが求められる。このように、より自然界に近いリアルな界面で起こる現象を解明する研究が、現在進められている。

文 献

- 1) B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts: "Chemistry of the upper and lower atmosphere," (Academic Press, 2000).
- 2) J. P. D. Abbatt, M. J. Molina: *J. Phys. Chem.*, **96**, 7674

- (1992).
- 3) H. Akimoto, J. Hirokawa: "Atmospheric Multiphase Chemistry: Fundamentals of Secondary Aerosol Formation," (John Wiley & Sons Ltd), (2020).
- 4) P. Jungwirth, D. J. Tobias: *Chem. Rev.*, **106**, 1259 (2006).
- 5) S. Enami, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi: *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 527 (2015).
- 6) S. Enami, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi: *J. Phys. Chem. A*, **118**, 4130 (2014).
- 7) Y. Sakamoto, A. Yabushita, M. Kawasaki, S. Enami: *J. Phys. Chem. A*, **113**, 7707 (2009).
- 8) P. Davidovits, C. E. Kolb, L. R. Williams, J. T. Jayne, D. R. Worsnop: *Chem. Rev.*, **111**, PR76 (2011).
- 9) S. Enami, T. Fujii, Y. Sakamoto, T. Hama, Y. Kajii: *J. Phys. Chem. A*, **120**, 9224 (2016).
- 10) S. Enami, A. J. Colussi: *J. Chem. Phys.*, **138**, 184706 (2013).
- 11) S. Enami, A. J. Colussi: *J. Phys. Chem. B*, **117**, 6276 (2013).
- 12) S. Enami, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi: *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1599 (2010).
- 13) S. Enami, Y. Sakamoto, A. J. Colussi: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **111**, 623 (2014).
- 14) S. Enami, Y. Sakamoto, K. Hara, K. Osada, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi: *Environ. Sci. Technol.*, **50**, 1834 (2016).
- 15) S. Enami, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi: *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 3935 (2015).
- 16) S. Enami, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi: *J. Phys. Chem. A*, **120**, 6242 (2016).
- 17) M. F. Ruiz-Lopez, J. S. Francisco, M. T. C. Martins-Costa, J. M. Anglada: *Nat. Rev. Chem.*, **4**, 459 (2020).
- 18) A. J. Ingram, C. L. Boeser, R. N. Zare: *Chem. Sci.*, **7**, 39 (2016).
- 19) J. Sun, Y. Yin, W. Li, O. Jin, N. Na: *Mass Spectrom. Rev.*, doi.org/10.1002/mas.21668 (2021).
- 20) R. Chhantyal-Pun, M. A. H. Khan, C. A. Taatjes, C. J. Percival, A. J. Orr-Ewing, D. E. Shallcross: *Int. Rev. Phys. Chem.*, **39**, 383 (2020).
- 21) J. H. Seinfeld, S. N. Pandis: "Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. 2nd edn," 284 (Wiley), (2006).
- 22) S. Ishizuka, A. Matsugi, T. Hama, S. Enami: *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 67 (2020).
- 23) S. Enami, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi: *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 3102 (2012).
- 24) S. Enami, A. J. Colussi: *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 1615 (2017).
- 25) S. Enami, A. J. Colussi: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 17044 (2017).
- 26) X. Li, T. Hede, T. Tu, C. Leck, H. Agren: *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 769 (2010).
- 27) J. Qiu, S. Ishizuka, K. Tonokura, S. Enami: *Environ. Sci. Technol.*, **53**, 5750 (2019).
- 28) O. Welz, A. J. Eskola, L. Sheps, B. Rotavera, J. D. Savee, A. M. Scheer, D. L. Osborn, D. Lowe, A. M. Booth, P. Xiao, M. A. H. Khan, C. J. Percival, D. E. Shallcross, C. A. Taatjes: *Angew. Chem. Int. Edit.*, **53**, 4547 (2014).
- 29) J. Qiu, S. Ishizuka, K. Tonokura, S. Enami: *J. Phys. Chem. A*, **122**, 6303 (2018).
- 30) J. Qiu, S. Ishizuka, K. Tonokura, A. J. Colussi, S. Enami:

- J. Phys. Chem. A*, **122**, 7910 (2018).
- 31) S. Enami. in Multiphase Environmental Chemistry in the Atmosphere Vol. 1299, *ACS Symposium Series*, Ch. 3, 35 (American Chemical Society), (2018).
- 32) S. Enami, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi : *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 3888 (2017).
- 33) S. Enami, A. J. Colussi : *J. Phys. Chem. A*, **121**, 5175 (2017).
- 34) K. Kristensen, Å. K. Watne, J. Hammes, A. Lutz, T. Petäjä, M. Hallquist, M. Bilde, M. Glasius : *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **3**, 280 (2016).
- 35) R. Zhao, C. M. Kenseth, Y. Huang, N. F. Dalleska, X. M. Kuang, J. Chen, S. E. Paulson, J. H. Seinfeld : *J. Phys. Chem. A*, **122**, 5190 (2018).
- 36) J. Qiu, K. Tonokura, S. Enami : *Environ. Sci. Technol.*, **54**, 10561 (2020).
- 37) J. Qiu, Z. Liang, K. Tonokura, A. J. Colussi, S. Enami : *Environ. Sci. Technol.*, **54**, 3890 (2020).
- 38) J. Qiu, S. Ishizuka, K. Tonokura, A. J. Colussi, S. Enami : *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, 5748 (2019).
- 39) S. Zhou, S. Joudan, M. W. Forbes, Z. Zhou, J. P. D. Abbatt : *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **6**, 243 (2019).
- 40) M. Hu, K. Chen, J. Qiu, Y.-H. Lin, K. Tonokura, S. Enami : *J. Phys. Chem. A*, **124**, 10288 (2020).
- 41) M. Hu, J. Qiu, K. Tonokura, S. Enami : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, DOI: 10.1039/D0CP06308H (2021).
- 42) K. B. Eisenthal : *Chem. Rev.*, **106**, 1462 (2006).
- 43) D. Zhang, J. H. Gutow, K. B. Eisenthal, T. F. Heinz : *J. Chem. Phys.*, **98**, 5099 (1993).
- 44) M. J. Makowski, A. C. Stern, J. C. Hemminger, D. J. Tobias : *J. Phys. Chem. C*, **120**, 17555 (2016).
- 45) K. A. Perrine, M. H. Van Spyk, A. M. Margarella, B. Winter, M. Faubel, H. Bluhm, J. C. Hemminger : *J. Phys. Chem. C*, **118**, 29378 (2014).
- 46) D. Rak, M. Sedláč : *J. Phys. Chem. B*, **123**, 1365 (2019).
- 47) M. Sedláč, D. Rak : *J. Phys. Chem. B*, **118**, 2726 (2014).
- 48) D. Subramanian, C. T. Boughter, J. B. Klauda, B. Hammouda, M. A. Anisimov : *Faraday Discuss.*, **167**, 217 (2013).
- 49) S. Enami, S. Ishizuka, A. J. Colussi : *J. Chem. Phys.*, **150**, 024702 (2019).
- 50) D. Mukherjee, L. I. Ortiz Rodriguez, M. R. Hilaire, T. Troxler, F. Gai : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 2527 (2018).
- 51) L. O. Kononov : *RSC Adv.*, **5**, 46718 (2015).



江波進一 (Shinichi ENAMI)

国立環境研究所 (〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2)。京都大学大学院工学研究科分子工学専攻修了。博士 (工学)。
 《現在の研究テーマ》不均一な反応場で起こる化学反応機構の解明。《主な著書》“Multiphase Environmental Chemistry in the Atmosphere”, (ASC Symposium Series, Vol. 1299, アメリカ化学会, 2018 年)。
 《趣味》一本義 (冬は熱燗, 夏は冷や)。

~~~~~

会員の拡充に御協力を !!

本会では、個人 (正会員 : 会費年額 9,000 円 + 入会金 1,000 円, 学生会員 : 年額 4,500 円) 及び団体会員 (維持会員 : 年額 1 口 79,800 円, 特別会員 : 年額 30,000 円, 公益会員 : 年額 28,800 円) の拡充を行っております。分析化学を業務としている会社や分析化学関係の仕事に従事している人などがお知り合いにおられましたら、ぜひ本会への入会を御勧誘くださるようお願い致します。

入会の手続きなどの詳細につきましては、本会ホームページ (<http://www.jsac.jp>) の入会案内をご覧ください。下記会員係までお問い合わせください。

◇〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304 号 (公社) 日本分析化学会会員係  
 [電話 : 03-3490-3351, FAX : 03-3490-3572, E-mail : memb@jsac.or.jp]