

(様式第5号)

レーザー捕捉法を用いたエアロゾル液滴の X 線回折法の開発

Development of X-ray diffraction of aerosol liquid droplets combined with a laser trapping method

山口敏男<sup>1</sup>・栗崎敏<sup>1</sup>・里見顕吾<sup>1</sup>・二宮秀美<sup>1</sup>・石坂昌司<sup>2</sup>

Toshio Yamaguchi<sup>1</sup>, Tsutomu Kurisaki<sup>1</sup>, Kengo Satomi<sup>1</sup>, Hidemi Ninomiya<sup>1</sup>, Shoji Ishizaka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>福岡大学理学部, <sup>2</sup>広島大学大学院理学研究院

<sup>1</sup>Faculty of Science, Fukuoka University, <sup>2</sup>School of Science, Hiroshima University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

## 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

532-nm レーザー光捕捉装置とシンクロトロン光を組み合わせることにより、空中に浮遊させた数十ミの単一液滴を測定する X 線回折システムを開発した。本装置により、水、0.05 M (=mol dm<sup>-3</sup>) 塩化ナトリウム、1.0 M 硫酸アンモニウム、0.3 M 硫酸マグネシウム、1.0 M 硝酸マグネシウム各水溶液の液滴を浮遊させることに成功した。内径 100 ミクロンのガラスキャピラリーに封入した各溶液の X 線散乱を、0.71Å の単色 X 線とイメージングプレート検出器を用いて測定した。X 線回折データを Empirical Potential Structure Refinement モデリングにより解析した。イオン水和と溶媒水に関する二体相関関数、配位数、空間密度関数により溶液の 3 次元構造を明らかにした。

### (English)

An X-ray diffraction method to measure optically-trapped single aqueous droplet has been developed by using a 532-nm laser trapping system combined with synchrotron radiation. Single droplets of water, 0.05 M (=mol dm<sup>-3</sup>) NaCl, 1.0 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.3 M MgSO<sub>4</sub>, 1.0 M Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aqueous solutions have been successfully levitated with the system. The corresponding sample solutions sealed in a glass capillary of 0.1-mm inner diameter have been measured by using 0.71-Å X-rays with an imaging plate detector. The X-ray scattering data have been subjected to Empirical Potential Structure Refinement. The 3D structure of the solutions have been revealed in terms of the pair correlation function, coordination number, and spatial density distribution of ion hydration and solvent water.

## 2. 背景と目的

地球温暖化など、地球の気候変動を評価するためには、雲を構成しているエアロゾルの特性やその中で進行する化学プロセスを明らかにすることが不可欠である[1]。2010年に、石坂らは光の放射圧を利用したレーザー捕捉法を開発して、温度や湿度を正確にコントロールした環境中で数十マイクロメートルの液滴を空中の一点に非接触で静止させることに成功した[2]。申請者は、イメージングプレート二次元検出器を用いた迅速 X 線回折と Empirical Potential Structure Refinement (EPSR) モデリングにより、広い温度・圧力範囲における液体の 3 次元構造解析法を確立している[3,4]。レーザ

一捕捉法とシンクロトロン放射光を組み合わせることにより、空気中にレーザー捕捉した、数十マイクロンサイズの単一液滴の X 線回折測定装置を開発する、EPSR モデリングにより数十マイクロンの液滴の 3 次元構造を明らかにし、液滴中の種々の化学プロセスのメカニズムを分子レベルで解明することを目的とする。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定する液滴は、エアロゾルを構成する水、塩化ナトリウム水溶液、硫酸アンモニウム水溶液、硫酸マグネシウム水溶液、硝酸マグネシウム水溶液とする。

532-nm レーザー光を用いて顕微鏡の焦点に光学的に液滴を捕捉する(図 1)。0.71 Å に単色したシンクロトロン光を液滴に照射する。液滴に X 線を照射する方法は、浮遊した臭化ナトリウム水溶液からの蛍光 X 線を検出することにより確認する。散乱 X 線は平板イメージングプレート検出器で検出する。カメラ長 (散乱角) の補正は標準シリコン粉末の測定により行う。

内径 100 ミクロンのガラスキャピラリーに溶液試料を封入して X 線散乱を測定する。得られた X 線回折データを基に、二体ポテンシャルを修正した EPSR モデリングを行い、上記の溶液の構造情報として、原子間距離、配位数、空間密度関数 (3 次元構造) を求める。

### 4. 実験結果と考察

図 2 は、BL07 に設置されたレーザー捕捉液滴 X 線回折システムを示す。

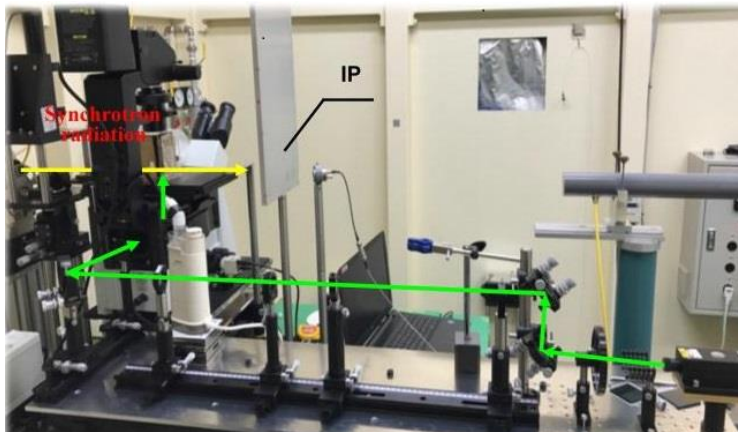


図 2 BL07 に設置されたレーザー捕捉液滴 X 線回折システム

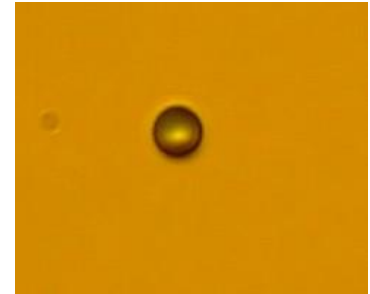


図 3 レーザー捕捉された水滴

図 3 は、図 2 の装置を用いて空中に捕捉された水滴の写真である。他の水溶液についても同様に捕捉することに成功した。

内径 100 ミクロンのガラスキャピラリーに封入した水の X 線構造関数を図 4 に示す。測定時間は 30 分である。EPSR 計算より得られた構造関数の値が実験値をよく再現できている。EPSR モデリングより得られた 0-0 相関関数では、水の第一水和の距離は 2.82 Å であった。0-0 二体相関関数の 1~3.3 Å までの面積から計算した平均配位数は 4.4 であり、文献[3,4]とよく一致した。EPSR モデリングより得られた水の空間密度関数を図 5 に示す。ここでは、中心の赤い球が水分子の酸素原子を、それに結合した白球が水の 수소原子を表している。中心水分子の周りの黄色葉は隣接水分子の分布を表している。

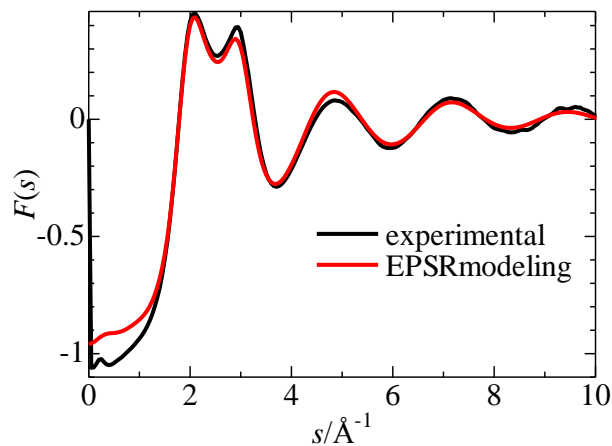


図4 液体水の X 線構造関数。黒線は実験値を、赤線は EPSR 計算結果を示す。

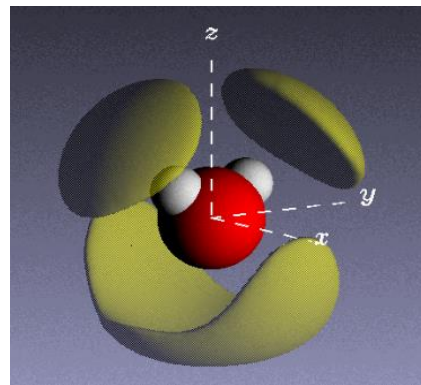


図5 液体水の空間密度関数。中心水分子の赤丸は酸素原子、白丸は水素原子を、黄色の葉は隣接水分子を表す。

## 5. 今後の課題

- ・レーザーSWのONとOFFがX線ハッチのドア開閉と同期するインターロックシステムを製作する。
- ・レーザーで捕捉される液滴の高さ是对物レンズ面から～15 mm であるので、顕微鏡プレート面からは～10 mm 以下になる。そのために、試料からの蛍光X線は蛍光検出器の測定面の中心に当たらない。今後は顕微鏡プレートを下げるように工夫する。
- ・浮遊した液滴にX線ビームを当てる方法を改善する。
- ・低温測定用試料装置を開発する。
- ・BL07における液体試料測定データの補正プログラムを作成する。

本研究は、科研費基盤研究B「X線を用いるエアロゾル液滴のマイクロ構造解析装置の開発とその応用」(代表者；山口敏男、平成26年度～平成28年度)の補助を受けた。

## 6. 参考文献

- [1] IPCC: Climate Change; Fourth Assessment Report; Climate Change, Cambridge University Press, USA (2007)
- [2] S. Ishizaka, et al. Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 9852 (2010)
- [3] K. Yamanaka, et al. J. Chem. Phys. **101**, 9830 (1994)
- [4] T. Yamaguchi, et al. J. Mol. Liq. **176**, 44 (2012).

## 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

## 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

レーザー捕捉 X 線回折、エアロゾル、溶液構造

**9. 研究成果公開について** (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2016年度実施課題は2018年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- ① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期：2018年3月)