

(様式第5号)

エアロゾル液滴のレーザー捕捉法 X線散乱測定

X-ray scattering measurements combined with a laser trapping method of aerosol liquid droplets

山口敏男、栗崎 敏、吉田享次、岡部隆司、松本亘正
Toshio Yamaguchi, Tsutomu Kurisaki, Koji Yoshida, Ryuji Okabe, Nobumasa Matsumoto

福岡大学理学部
Faculty of Science, Fukuoka 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）

ネブライザーにより連続的に発生させた数十ミクロンの水、1.0 mol/L 硫酸アンモニウム水溶液、0.3 mol/L 硫酸マグネシウム水溶液の各液滴の X 線散乱を測定した。また、同じバルク試料溶液を 0.5 mm φ ガラスキャピラリーに封入して X 線散乱を測定した。平板イメージングプレート検出器の位置と傾き補正はシリコン粉末を測定することにより行った。バルク試料の動径分布関数の解析から、硫酸イオンの水和構造と溶媒水の構造を明らかにした。液滴試料の散乱強度は大きな空気散乱に妨害されることがわかった。

(English)

X-ray scattering measurements were made on droplets of several tens micron of water, 1.0 mol/L ammonium sulfate, and 0.3 mol/L magnesium sulfate solutions successively generated with a nebulizer. The corresponding bulk solutions sealed in glass capillary of 0.5 mm diameter were also measured for a comparison. The position and orientation of a flat imaging plate detector were corrected by using Bragg peaks from silicon powder measured. The analysis of the radial distribution functions of the bulk solutions revealed the structure of sulfate ion hydration and water. It was found that the scattering of droplets was severely disturbed by air scattering.

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。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。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。2016 年度にレーザー捕捉法を用いて静止させたエアロゾル液滴に、シンクロトロン放射光を照射する X 線回折

法を開発した[1]。本年度は、本装置を用いて、数十マイクロンサイズの種々のエアロゾル液滴の X 線回折測定を行い、EPSR 法によりエアロゾル液滴の 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。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

試料は水、1.0 mol/L 硫酸アンモニウム水溶液、0.3 mol/L 硫酸マグネシウム水溶液を測定した。X 線散乱測定は、BL07 で 17 keV (波長 λ 0.7107 Å)を用いた (図 1)。測定は室温で行った。イメージングプレート検出器の位置と傾きを補正するためにシリコン粉末を 0.5 mm ガラスキャピラリーに封入して測定した。測定時間は 30 分である。

ネブライザーから発生させた数十マイクロンの試料溶液の液滴を図 2 のチャンバー内に誘導して X 線散乱を測定した。測定はネブライザー安定時間のために 10 分間測定を 4 回繰り返した。また、バルクの同試料溶液は 0.5 mmφ ガラスキャピラリー中に封入して、図 2 のイオンチャンバーに設置した。測定時間は 30 分である。得られた X 線散乱強度は試料とセルによる吸収を補正した後、セルの散乱を差し引くことにより溶液のみの散乱を得た。絶対強度への規格化、構造関数、動径分布関数を得た。解析はプログラム KUVLR を用いた。

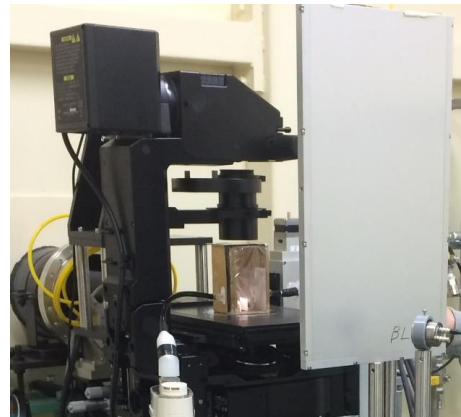


図 1 連続液滴 X 線回折測定配置 (BL07)

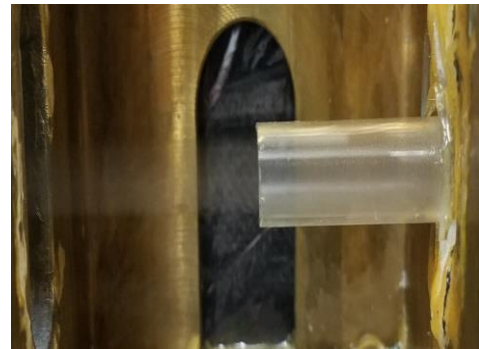


図 2 試料チャンバーに生成させた連続液滴

4. 実験結果と考察

シリコン粉末の Bragg ピーク 10 本用いて文献値とのフィッティングにより、イメージング検出器の試料からの距離は 227 mm で傾き角度 1.63°であった。

1.0 mol/L 硫酸アンモニウム水溶液のバルク試料の散乱強度と空キャピラリーの散乱強度をそれぞれ吸収補正した値をそれぞれ図 3 に示した。Bragg 角=2°付近のピークは試料チャンバーの X 線透過窓に貼り付けたカプトンフィルムからの散乱であり、このピーク強度にそれぞれの散乱強度を規格化した。試料の散乱強度からセルの散乱強度を差し引いた値を図 3 に示した。非干渉性散乱強度を補正して構造関数を得た。散乱ベクトル s ($=4\pi/\lambda\sin\theta$, 2θ は散乱角、 λ は X 線波長)の最大値は 6 \AA^{-1} である。構造関数をフーリエ変換して得られた動径分布関数を図 4 に示した。図 4 において溶媒の水構造に基づく第 1 近傍 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 距離 2.9 Å ピークと第 2 近傍 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ピークが 4.1 と 4.8 Å に観測される。また、4.1 Å には硫酸イオンの水和(図 5)に基づくピーク ($\text{S}\dots\text{H}_2\text{O}$) が重なっている。本実験配置で得られる散乱ベクトル s の最大値はフーリエ変換するには小さいが、Empirical Potential Structure Refinement (EPSR) モデリングを行うには十分である。

次に、1.0 mol/L 硫酸アンモニウム水溶液の連続液滴の散乱強度を空気散乱と共に図 6 (左) に示す。また、液滴の散乱強度から空気散乱を差し引いた結果を図 6 (右) に示した。図 6 からわかるように、液滴の散乱強度は大きな空気散乱に重なるために、S/N よい液滴の散乱強度を得ることはできなかった。

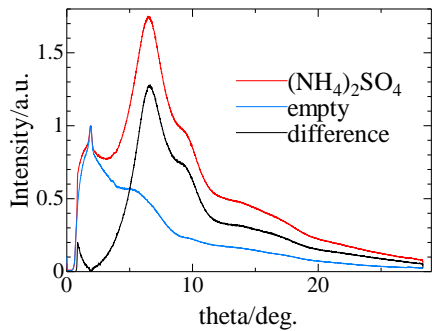


図3. 1.0 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液と空キャピラリーの散乱強度とその強度差

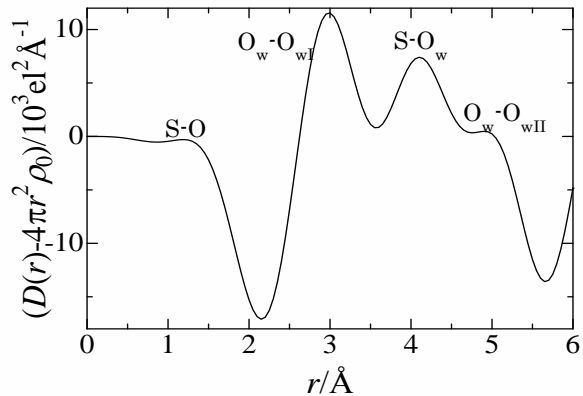


図4. 1.0 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液の動径分布関数

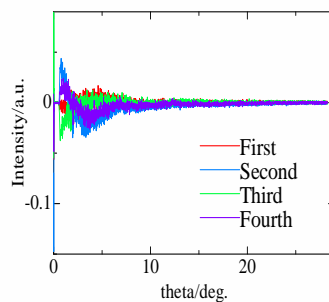
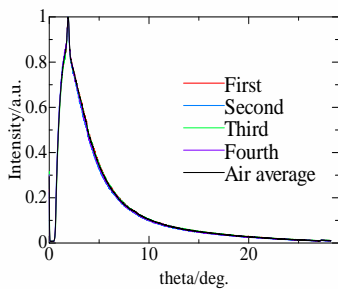


図6. (左) 1.0 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液液滴の散乱と空気散乱、(右) 空気散乱補正後の散乱強度(10分測定 4回)

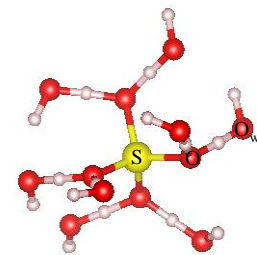


図5. 硫酸イオンの水和構造

5. 今後の課題

- ・液滴の散乱強度における空気散乱の割合は 90%以上になるために空気散乱をできるだけ少なくする工夫が必要である。対策としてヘリウムを循環させる試料チャンバーを製作する。
- ・現在のネブライザーは市販の医療用品であり連続運転は 10 分に制限されている。時間オーダーで液滴を連続して供給できる装置が必要である。

6. 参考文献

[1] 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、平成 28 年度利用報告書、山口敏男他。

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)

卒業論文「水および硫酸アンモニウム水溶液液滴の X 線回折およびラマン散乱測定」、岡部隆司、福岡大学、2018 年 3 月。

卒業論文「硫酸マグネシウム水溶液エアロゾルの X 線回折」、松本亘正、福岡大学、2018 年 3 月。

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)

水、水和イオン、構造、液滴、X 線回折

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(2017 年度実施課題は 2019 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。

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期: 2019 年 3 月)