

令和元年6月10日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05520

研究課題名(和文)液体エアロゾルパルス生成法の開発とその電子スペクトル測定

研究課題名(英文)The measurement of photoelectron spectra of liquid aerosol

研究代表者

下條 竜夫 (Gejo, Tatsuo)

兵庫県立大学・物質理学研究科・准教授

研究者番号：20290900

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：エアロゾルは大気化学、環境化学などで話題になる数 $\mu\text{m}$ のマイクロ微粒子のことである。気候変動や大気汚染などの原因物質とされ、近年、大きな興味もたれている。エアロゾルを大きく分類すれば、固体のものと液体のものに分けられ、固体のエアロゾルは、物性・構造・粒径分布が精力的に研究されてきたが、液体エアロゾルは研究が遅れていた。

本提案では、この液体エアロゾルの電子状態およびその構造を明らかにするため、真空中に溶液状のエアロゾルをパルス噴射する装置を製作し、分光測定、特に光電子スペクトルとX線吸収スペクトル(いわゆるXAFS)測定実験を真空下で行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、まだよく知られていない液体エアロゾルの特性を調べるため、真空中に噴出する新しいノズルを開発した。また、そこに軟X線放射光を照射し、そこから生成するイオンや光電子のスペクトルを分光測定した。結果的に、十分なデータはまだ得られていないが、今後、改良を加え、測定したスペクトルと計算の比較により液体エアロゾルの特性評価を行い、最終的にその結果を新しい産業利用へとつなげたい。

研究成果の概要(英文)：Aerosol is a few micron particle and it is well-known that it causes climate change and air pollution. Therefore, the electronic state and its property of aerosol are quite interesting due to its unknown characters, which may apply to new industrial techniques. We have developed several apparatuses to investigate its electronic states by using new type nozzle and the vacuum system we have constructed.

研究分野：物理化学

キーワード：液体 エアロゾル XAFS 光電子分光

## 1. 研究開始当初の背景

エアロゾルは大気化学、環境化学などで話題になる数 $\mu\text{m}$ のマイクロ微粒子のことである。気候変動や大気汚染などの原因物質であり、また、製造業ではコンタミとして、デバイスの汚染・歩留まり低下を起こす。最近中国から飛来しているPM2.5と呼ばれるエアロゾルには、硫黄化合物、窒素化合物が混入しており、健康面から注目を集めている。

エアロゾルの粒径と組成は多様である。大きく分類すれば、固体のものと液体のものに分けられ、固体のエアロゾルは、生成法が確立しているため、物性・構造・粒径分布が精力的に研究されてきた。

これに対して、液体エアロゾルは研究が遅れていた。例えば、対流圏上層の雲は典型的な液体エアロゾルであるが、この初期生成は放射線によるものという説、固体のエアロゾルが核になっているという説など様々ありよくわかっていない。ただ、ここ数年、ベッセルビーム法という大気中エアロゾルの径を選択し、レーザー捕獲(トラップ)する実験方法が確立してきた。そのため、径に依存した物性測定が精力的に行われ、有機溶媒エアロゾルの相転移温度、結晶化温度、吸湿性、屈折率などが明らかになってきた。また、水と有機物の混合エアロゾルでは、複雑な幾何学構造を取っていることも明らかになっている。

## 2. 研究の目的

本提案では、真空中に溶液状のエアロゾルをパルス噴射する装置を製作し、分光測定、特に光電子スペクトルとX線吸収スペクトル(いわゆるXAFS)測定実験を真空下で行い、電子状態およびその構造を明らかにする。我々は、数年前から、水・アルコール・希ガスのクラスター(ミクロン以下の粒子)研究を行ってきた。また最近、さらに大きな系として、溶液の真空噴霧ノズルの開発を行ってきた。水、アルコールのマイクロ粒子を噴射する新規なノズルを開発し、放射光施設で実験を行い、改良を続けてきた。しかしながら、長時間実験で必要となる安定性が乏しく、また蒸気圧の高さに起因する真空性の問題があった。

本研究では、ノズルに根本的な改良を行い、液体エアロゾルを作成する。そして、そこに軟X線放射光を照射し、そこから生成するイオンや光電子のスペクトルを分光測定して、溶媒と付着イオン(または分子)の電子状態測定を行う。スペクトル中のピークシフトと計算の比較により、付着したイオンや分子の状態(表面にあるのか、会合しているのかなど)の検討を行う。また、XAFS測定により、その構造を明らかにし、溶液状態とマイクロ粒子状態の違いを明らかにする。これらを多様な粒径と組成で行い、液体エアロゾルの特性評価を行う。また、液体エアロゾルでは、その含有イオンが、イオン種によって表面近傍に局在し、特徴のある電子状態(イオン化状態)を取っているされている。これを明らかにする。

## 3. 研究の方法

### 1) 超音波噴霧を利用した液体エアロゾルノズルの開発

超音波噴霧を利用した液体エアロゾルノズルの開発を行う。これを、超音波振動子を利用して作成する。ある種の超音波振動により溶液は噴霧状になることが知られている。この噴霧の大きさは数 $\mu\text{m}$ 程度である。真空チャンバー内に噴出後、数ms程度で気化する。

実際の超音波霧化装置を図1に示した。この装置により、水、アルコール、有機溶媒を噴霧することが可能である。また分子量の大きな分子も噴霧可能であることを、ローダミン色素、アミノ酸を用いた蛍光法により確認する。実際の実験、溶液として水、エタノールなどを、また、溶質として、塩化物、臭化物、塩、さらにアミノ酸などを測定する。

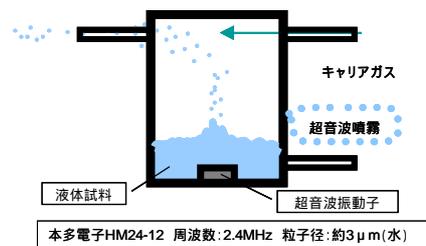


図1: 超音波噴霧装置。

液体エアロゾルを噴出する真空チャンバーは、新規に制作した大口径のパルスバルブ、ノズル、液体窒素トラップ部から構成する。以前は数十 $\mu\text{m}$ の極小径のパルスバルブを用いていたが、すぐにノズルが詰まってしまった。そこで、大口径(5mm程度)のパルスバルブを用いたノズルを新規に開発する。超音波噴霧法により生成した液体エアロゾルは、この大口径の数十マイクロ秒開いたバルブを通り、少量のみがチャンバーに導かれる。その後、噴出した液体エアロゾルに軟X線光などの高エネルギーの光を照射する。2)、4)で示すように、生成した光電子は光電子分光装置で、またイオン化されたフラグメントは飛行時間型質量分析器により検出される。

### 2) 液体エアロゾルから生成する質量選別したイオンフラグメントの検出

1)の液体エアロゾル噴出ノズル、差動排気チャンバー付きのノズル装置、飛行時間型質量分析器を、茨城県つくば市にある高エネルギー研究所のPF(フォトンファクトリー)に持ち込

み、実験を行う。試料を放射光によりイオン化し、そこから生成するイオンフラグメントを測定する。具体的には、RFトラップ付きの飛行時間型質量分析器により、軟X線によりイオンかれた液滴および液滴に含まれる溶質のフラグメントイオン検出実験を行う。その後、付属の光電子分光装置により、生成した液滴および液滴に含まれる溶質の光電子スペクトル測定を行う。

### 3) 液体エアロゾルの軟X線吸収スペクトル(XAFS)の測定

軟X線を利用し、ヘリウム雰囲気下で、超音波噴霧を利用した噴霧に含まれたアミノ酸の分光測定を行う。窒素のK吸収端領域で測定することで、水溶液中のアミノ酸のXAFSスペクトルを、水分子と区別して測定することができる。通常、軟X線領域での溶液XAFSではマイクロビーム法や薄膜法など大がかりな真空装置が必要であったが、本手法では水溶液中のアミノ酸のXAFSスペクトルが簡便に測定できる。また、液滴中のpHを変化させることでXAFSのピーク強度が変化することが知られている。この実験も可能である。

### 4) 液体エアロゾルの光電子スペクトルの測定

新規開発したノズル装置をSpring-8 BL17SU(理研ビームライン)に持ち込み、BL17SUにある世界最高性能の光電子分光装置SCIENTAにて実験を行う。液滴をパルス化し、それを真空チャンパーに導入し測定する。その場合、ある時間のみの光電子スペクトルを抽出しなければならないため、これを、時間ゲートをかけた特殊カメラで行う。

## 4. 研究成果

それぞれの実験結果とその成果について報告する。

### 1) 超音波噴霧を利用した液体エアロゾルノズルの開発

新しい液体エアロゾル生成ノズルとして、下部につけられている超音波振動子で溶液表面を振動させて、微小液滴を生成する装置を開発した。超音波発振器付きの噴霧発生装置を測定チャンパーに接続し、そこからパルスノズルを経て真空装置に導入した。

実際に装置に試料液として水とエタノールを用い、1cm程度の深さの溶液を、下部につけた超音波振動子で溶液表面を振動させて、微小液滴(=液体エアロゾル)を生成した。できた液体エアロゾルは、キャリアガス(ヘリウム)と共に流し、パルスノズルでチャンパーに導入した。大口径(5mm程度)のバルブを用いたパルスノズルにより、液体エアロゾルを数十マイクロ秒開いたバルブによりチャンパーに導入させることに成功した。

### 2) 液体エアロゾルから生成する質量選別したイオンフラグメントの検出

1)の液体エアロゾル生成ノズル、差動排気チャンパー、飛行時間型質量分析器を、茨城県つくば市にある高エネルギー研究所のPF(フォトンファクトリー)に持ち込み、組み立てと予備実験を行った。

予備実験として、試料をイオン化し、そこから同時生成するイオン対のフラグメントを測定した。具体的には、大きな分子であるデカンを金板に塗布し、そこに放射光をあて、そこから生成するイオンの検出を行い、質量数数百程度の大きな分子でも検出可能であることを確認した。

今後は、RFトラップ付きの飛行時間型質量分析器により、液滴および液滴に含まれた溶質のイオン検出実験を行う。また、PFにある光電子分光装置は、4)に示す光電子分光装置とは違い、ノズル設計が自由な構造であるため、生成した微小液滴(液体エアロゾル)を比較的低下で噴霧することが可能である。そこで、4)と同様の微小液滴(液体エアロゾル)および液滴に含まれた溶質イオンの光電子スペクトル測定も行う予定である。

### 3) 液体エアロゾルの軟X線吸収スペクトル(XAFS)の測定

Spring-8 BL27SUにある蛍光XAFS測定用の差動排気チャンパーに1)を改良した液体エアロゾル生成チャンパーを接続してXAFS測定実験を行った。超音波発振器付きの噴霧発生装置により液体エアロゾル(=微小液滴)を生成させ、キャリアガス(ヘリウム)と共に蛍光XAFS測定用のチャンパーに噴出導入した。チャンパーの導入にはパルスバルブではなく、1/4インチのパイプを用い、軟X線との交差直前で、試料を噴出した。1/4インチのパイプの反対側には1/2インチのパイプがつけてあり、噴出した液体エアロゾルは、そのままこのパイプで吸引した。最終的に液体エアロゾルは液体窒素トラップに吸着させ、残存ヘリウムはロータリーポンプで排出した。蛍光XAFS測定用のチャンパーは、1 atmより少し低い圧力にした。

軟X線照射後の発光は、装置上部につけたフォトダイオードで全蛍光を測定した。また、チャンバーと真空チャンバーはSiNの薄膜フィルム窓によって仕切り、そこにビームラインからの軟X線を通した。蛍光X線強度をフォトダイオードにより電流シグナルとして取り出し、ピコアンメーターで光強度を求めた。測定は、純水試料の水分子の酸素吸収端、および0.15 M アスパラギン水溶液の窒素K吸収端のエネルギー領域で行った。

測定したアスパラギンのXAFSスペクトルを図2に示す。液滴内のアスパラギンの窒素K吸収端領域でのXAFSスペクトルは、文献と似たスペクトルを示した。水中ではアミノ基にプロトンが付加しNH<sub>3</sub><sup>+</sup>とされていると考えられる。この場合、400 eV付近の鋭いピークは、弱くなると予想されており、S/Nの範囲内でそのような傾向も見られている。また、407 eV付近のブロードなピークは、溶液中ではブルーシフトしているように見える。

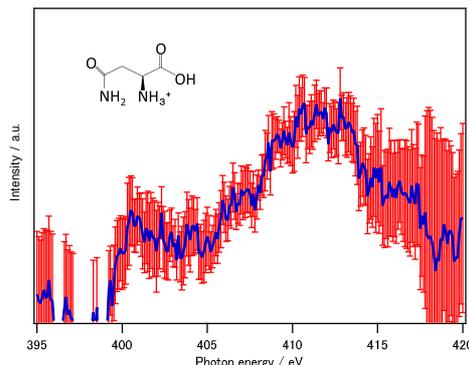


図2：液滴内のアスパラギンのXAFSスペクトル

しかしながら、S/N比の範囲では、ピーク値は不確定であり、実際、ピークの再現性もうまくいかなかった。この理由としては、SiN窓への試料の付着と液体エアロゾルの安定性があげられる。実験中、わずかな量であっても窓に試料が付着した場合、これが全体の照射量を低減するため、あたかも発光が弱くなったように観測される。そのため、本来なら発光量の増大によるスペクトルのピークが逆に凹んでフラットに近い形になってしまう。図2では高エネルギーでS/N比が悪くなっているが、これは窓にアスパラギン溶液が付着したり垂れたりしたためと考えられる。また、一見安定している液体エアロゾル噴霧も、その内部にはムラがあるため、シグナルには大きな揺らぎが見られた。長時間の測定による平均により算出したが、マシンタイム内では、その積算は十分ではなかった。

#### 4) 液体エアロゾルの光電子スペクトルの測定

1)に報告したノズルを用いて、実際に液体エアロゾル(微小液滴)および液滴に含まれた溶質イオンの光電子スペクトル測定実験をSpring-8 BL17SUで行った。

まず、噴出時のみのスペクトルを測定するため、Spring-8のBL17SUにおいて、クリプトンの3d光電子を利用して、光電子分光装置SCIENTAにCCDカメラOPAL2000を取り付けて、画像測定を行った。データ取り込みはナショナルインスツルメンツ社製のPCI-1428というビデオボードを用いてデータの取り込みを行った。OPAL2000に対応する取り込み用の設定ファイル(カメラファイル)がないので、独自に作って対応した。その結果、およそ33 ms(60 Hz)のみの画像測定に成功した。これはおよそ液体エアロゾルの噴出時間に対応する。

次に噴射実験を行ったところ、試料噴出部がセル(小さい部屋)構造になっているため、チャンバー内部の圧力が高くなりすぎ、そのままでは放電などにより光電子分光装置に損傷などのトラブルが発生することが予想された。現在、ノズルの前部に差動排気部を設ける再設計を行い、改良中である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計6件)

M. Oura, T. Gejo, K. Nagaya, Y. Kohmura, K. Tamasaku, L. Journel, M. N. Piancastelli and M. Simon, "Hard x-ray photoelectron spectroscopy on heavy atoms and heavy element containing molecules using synchrotron radiation up to 35 keV at SPring-8 undulator beamlines", *New Journal of Physics*, 21 (2019) 043015

Nacer Boudjemia, Kari Jankala, Tatsuo Gejo, Kiyonobu Nagaya, Kenji Tamasaku, Marko Huttula, Maria Novella Piancastelli, Marc Simon and Masaki Oura

"Deep core photoionization of iodine in CH<sub>3</sub>I and CF<sub>3</sub>I molecules: how deep down does the chemical shift reach?"

*Physical Chemistry Chemical Physics* 21, 10 (2019)

T. Gejo, M. Oura, T. Tokushima, Y. Horikawa, H. Arai, V. Kimberg, and N. Kosugi  
“Resonant inelastic x-ray scattering and photoemission measurement of O<sub>2</sub>: Direct evidence for dependence of Rydberg-valence mixing on vibrational states in 0 1s Rydberg states”,  
*J. Chem. Phys.* 147, 044310 (2017).

M. N. Piancastelli, K. Jankala, L. Journal, T. Gejo, Y. Kohmura, M. Huttula, M. Simon, and M. Oura, “X-ray versus Auger emission following Xe 1s photoionization”  
*Physical Review A* 95, 061402(R) (2017)

Tatsuo Gejo, Asahi Morita, Kenji Honma, and Yusuke Tamenori  
“The Measurement of Photoabsorption Spectra of Carbonic Acid by Photoelectron-Photoion-Photoion Coincidence Technique”  
*SPring-8 Section A: Scientific Research Report*, Volume 5 No.2 (2017) DOI : 10.18957/rr.5.2.149

Eiji Shigemasa, Hiroshi Iwayama, James R. Harries, Tatsuo Gejo, Yuichi Inubushi, Ichiro Inoue, Kenji Tamasaku,  
“Observation of XFEL Induced Phenomena Using Fluorescence Spectroscopy and Its Application”, *SPring-8 / SACLA Research Report*, 4 (2016) DOI : 10.18957/rr.4.2.340

〔学会発表〕(計4件)

下條竜夫

「X線自由電子レーザーとフェムト秒レーザーによる分子軌道変化の直接観察」

原子衝突学会、京都大(宇治) 2018年10月

T. Gejo, T. Nishie, K. Tanaka, T. Tanaka, A. Niozu, K. Nagaya,  
R. Yamamura, O. Takahashi, T. Togashi, M. Oura and A. Verna  
“Direct observation of dynamics of molecule orbitals by pump and probe technique with X-ray FEL”

化学反応討論会、関西光科学研究所(奈良) 2018年6月

下條竜夫、大浦 正樹、永谷 清信、玉作 賢治

「SPring-8における気相分子の硬X線電子分光実験」

分子科学討論会、東北大(仙台) 2017年9月

下條竜夫、大浦 正樹、永谷 清信、玉作 賢治

「SPring-8における気相分子の硬X線電子分光実験」

原子衝突学会、上智大(四谷) 2017年9月

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。