

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23615002

研究課題名(和文) テラヘルツ顕微分光を利用した大気中単一エアロゾルのキャラクタリゼーション

研究課題名(英文) Terahertz Microspectroscopy for characterization of single atmospheric aerosol particle

研究代表者

小川 信明(Ogawa, Nobuaki)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80169193

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：大気中に浮遊する100マイクロメートル以下の微小な液滴，または固体粒子は総じてエアロゾルと呼ばれる。環境中において微小水滴が高濃度で集合したものが霧や雲と呼ばれているが，それぞれの液滴粒子は微小であるものの，汚染物質が高濃度に濃縮されることが懸念されており，その環境影響・生態影響が近年問題視されている。本研究は，顕微観測可能なテラヘルツ分光測定系を構築し，単一のエアロゾル，特に微小液滴に対して，ガス状物質の液滴内への取り込み反応や，凝結核からの液滴生成反応を観測することを最終的な目標として行った。

研究成果の概要(英文)：Atmospheric solid particles and aqueous droplets with diameter less than 100 micrometer, are generally called aerosols. It is concerned the environmental and ecological impact by the atmospheric contaminants which are concentrated in aerosol particles in recent years. In this work, we constructed an apparatus for terahertz microspectroscopy system. The final goals of this study are that uptake of gaseous substances to liquid droplets and the observation of a droplet formation from the condensation nuclei by means of terahertz spectroscopy.

研究分野：時限

科研費の分科・細目：安全環境計測法

キーワード：テラヘルツ 顕微分光 エアロゾル

1. 研究開始当初の背景

大気中に浮遊する 100 $\mu\text{m}$  以下の微小な液滴、または固体粒子は総じてエアロゾルと呼ばれる。環境中において微小水滴が高濃度で集合したものが霧や雲と呼ばれているが、それぞれの液滴粒子は微小であるものの、汚染物質が高濃度に濃縮されることが懸念されており、その環境影響・生態影響が近年問題視されている。一方で、大気中において観測される固体粒子は PM(Particulate Matter)とも総称されている。これら粒子は工場や自動車から排出される黒煙、重金属はもとより、元来環境中にも存在する海塩や土壌により構成される。前者はその環境影響が既に社会問題となっているが、後者もまた天候に応じては農作物の収穫量、植物の生育状態にも影響を及ぼす。

これらのことを要因として、エアロゾルを観測する手法はレーダーを始めとした多様なものが開発されている。またその元素成分解析を目的として、大気中より捕集するサンプラーも用途に応じて複数の種類のものが開発されている。ところがこれらの手法ではエアロゾルの最終的な平均情報しか得られず、観測結果の解析にあたっては、気象情報等を基に他の情報を補間する必要が生じる。したがって得られた解析結果は推察の範囲に過ぎなくなってしまう恐れがある。つまり、大気中のエアロゾルを単一のレベルで観測し、その汚染プロセスを高精度でモニタ可能な手法の開発が急務であるといえる。申請者はこれまでに大気中エアロゾルの汚染メカニズム、および大気汚染への寄与に関して解析を行ってきたが、さらに詳細な反応機構・汚染機構の解明は単一エアロゾルに対する測定を行って初めて達成できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、顕微観測可能なテラヘルツ分光測定系を構築し、単一のエアロゾル、特に微小液滴に対して、ガス状物質の液滴内への取り込み反応や、凝結核からの液滴生成反応を観測することを最終的な目標として行った。具体的には以下の3項目を主な目標とした。

テラヘルツ顕微分光測定系の構築

テラヘルツ領域で観測される水のスペクトルは溶液中に存在する塩・化合物に対して鋭敏に反応することが近年明らかになってきている。本研究ではまず、所属機関内に設置されるテラヘルツ分光装置の試料室内に設置可能な顕微分光測定系を構築する。この際テラヘルツ光の回折限界を考慮して、測定領域は 50-500 $\mu\text{m}$  を目標として作成する。

観測領域へのエアロゾルの捕捉

光ピンセット(レーザートラップ)を利用して顕微分光測定領域内にエアロゾルを補足する光学系を1)の測定系内に作成する。

単一エアロゾルへの物質移動過程の観測測定領域内に補足した液滴に対しアンモ

ニアや塩酸等のガスを接触させ、その取り込み過程を観測し、その詳細なメカニズム解明を目指す。

3. 研究の方法

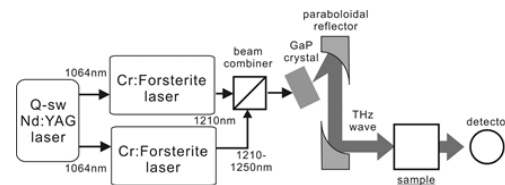


図1. テラヘルツ分光測定装置

図1には所属機関に設置のテラヘルツ分光測定装置の概略図を示す。装置は(株)テラヘルツ研究所により作成された分光吸収スペクトル装置(TSS-II)をベースとしている。励起光源には Nd:YAG レーザーにより励起発振した2基の Cr:Forsterite レーザーを使用する。これら二基の波長のレーザー光を混合後、リン化ガリウム結晶に入射すると差周波発生と呼ばれる非線形光学効果によりテラヘルツ波を発生させることができる(K. Suto et al., Rev. Sci. Instrum., 2005, 76,123109)。通常の透過スペクトル測定では一方の励起レーザー光の波長を送引することで発生したテラヘルツ光の周波数を変化させて、透過光を検出する。

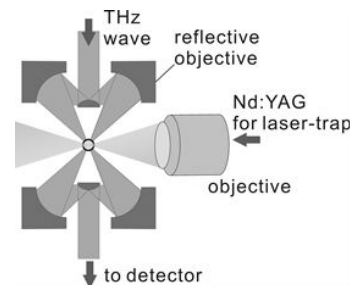


図2. 作成した顕微光学系

一方、本研究では、サンプル設置位置に図2に示すような顕微光学系を導入する。光源から発生したテラヘルツ光は通常の光学レンズでは集光が困難であるため、顕微赤外分光においても用いられる反射型対物レンズを用いて集光する。透過したテラヘルツ光は対称的に設置したもう一方のレンズを通して検出器へ導く。また、テラヘルツ光の集光位置にエアロゾルを保持するため、直交した位置に別の対物レンズを配置し、Nd:YAG レーザーを入射して、エアロゾル粒子を測定位置にレーザートラップにより捕捉する。

4. 研究成果

光学系の構築

反射型対物レンズ(Edmund Optics)を対とした顕微透過スペクトル測定系を構築した。さらにレーザートラップ用光源には Nd:YAG レーザー (MLL-III-532, 振明光電技術株) を

利用した。さらに 50 倍の対物レンズによりレーザーをテラヘルツ光焦点位置に集光可能な用光学配置の調節を行った。微小液滴の生成には超音波ネブライザーを利用し、カメラにより観察を行いながら、液滴の補足を検討したところ、本法に寄る液滴の生成・補足には試料位置の十分な湿度および温度調整が必要であることが分かった。そこで試料位置には湿度調節が可能なよう、保湿チャンバーを作成し、現在さらに詳細な検討を行っている。

テラヘルツスペクトルを利用した水分測定

の検討  
気相および液相の水のテラヘルツスペクトルは著しく異なっているが、単一液滴の状態では測定位置において気相および液相の状態が混在する可能性があり、その定量的なスペクトルの判別が困難であることが予想された。一方で液相の水のテラヘルツ領域の光吸収は非常に強いため、単純な透過法での測定が困難である。そこで石炭等の粉体に吸着した水分のテラヘルツスペクトル測定を試みたところ、定量的なスペクトル測定が可能であることが分かった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 7 件)

Takasaki, F., Fujiwara, K., Nakajima, Y., Nishikawa, T., Ogawa, N., Nanometer-sized polynuclear cluster and oxide nanocrystal formation via aging-condition-dependent hydrolysis of zirconium oxychloride, *Chemistry Letters*, Vol. 43, 2014, 196-198 DOI: 10.1246/cl.130892

Tanno, T., Umeno, K., Ide, E., Katsumata, I., Fujiwara, K., Ogawa, N., Terahertz spectra of 1-cyanoadamantane in the orientationally ordered and disordered phases, *Philosophical Magazine Letters*, 査読有, Vol. 94, 2014, 25-29 DOI: 10.1080/09500839.2013.853883

Tanno, T., Oohashi, T., Katsumata, I., Katsumi, N., Fujiwara, K., Ogawa, N., Estimation of water content in coal using terahertz spectroscopy, *Fuel*, 査読有, Vol. 105, 2013, 769-770 DOI: 10.1016/j.fuel.2012.08.046

Fujiwara, K., Ogawa, N. Aggregate domain growth of gold nanoparticle on chemically modified glass surface, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 査読有, Vol.12, 2012, 6596-6598 DOI: 10.1166/jnn.2012.6156

Li, H., Kikuchi, R., Kumagai, M., Amano, T., Tang, H., Lin, J.-M., Fujiwara, K., Ogawa, N. Nondestructive estimation of strength deterioration in photovoltaic backsheets using a portable near infrared spectrometer,

*Solar Energy Materials and Solar Cells*, 査読有, Vol.101, 2012 166-169 DOI: 10.1016/j.solmat.2012.01.017

Zhou, Y., Xing, G., Chen, H., Ogawa, N., Lin, J.-M., Carbon nanodots sensitized chemiluminescence on peroxomonosulfate-sulfite- hydrochloric acid system and its analytical applications, *Talanta*, 査読有, Vol. 99, 2012 471-477 DOI: 10.1016/j.talanta.2012.06.012

Lin, Z., Chen, H., Zhou, Y., Ogawa, N., Lin, J.-M., Self-catalytic degradation of ortho-chlorophenol with Fenton's reagent studied by chemiluminescence, *Journal of Environmental Sciences*, 査読有, Vol.24, 2012, 550-557 DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60639-0

〔学会発表〕(計 6 件)

梅野 杏子・丹野 剛紀・藤原 一彦・小川 信明, 有機結晶の相転移のテラヘルツ分光, 第 73 回分析化学討論会(北海道大学函館キャンパス 2014 年 5 月 24-25 日) Y2010

Fujiwara, K., Matsumoto, T., Fujita, M., Ogawa, N., Okada, K., Estimation of Body Fat Amount of a Laboratory Mouse by Near-Infrared Spectroscopy, Seventh International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, (神戸コンベンションセンター, 2013 年 8 月 25-30 日) P-332

Tanno, T., Umeno, K., Ide, E., Fujiwara, K., Ogawa, N., Experimental and Theoretical Study on Terahertz Spectra of Plastic Crystals, Seventh International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, (神戸コンベンションセンター, 2013 年 8 月 25-30 日) P-087

Tanno, T., Katsumata, I., Umeno, K., Ide, E., Fujiwara, K., Ogawa, N., Phase transition of a plastic crystal observed using terahertz spectroscopy, Challenges in Organic Materials and Supramolecular Chemistry(京都大学 百周年時計台記念館, 2013 年 6 月 18-21 日) P01

丹野 剛紀・勝亦 いくみ・藤原 一彦・小川 信明, 有機結晶の相転移のテラヘルツ分光, 第 73 回分析化学討論会(北海道大学函館キャンパス 2013 年 5 月 18-19 日) C 1019

小川信明・松本貴弘・岡田恭司・藤原一彦, 近赤外分光スペクトルを利用した小動物の体脂肪率測定に関する検討, 第 72 回分析化学討論会(鹿児島大学郡元キャンパス, 2012 年 5 月 19-20 日) C 1011

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.gipc.akita-u.ac.jp/~ogawalab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小川 信明 (OGAWA, Nobuaki)  
秋田大学・工学資源学研究科・教授  
研究者番号：80169193

### (2) 研究分担者

水戸部 一孝 (MITOBE, Kazutaka)  
秋田大学・工学資源学研究科・教授  
研究者番号：60282159

鈴木 雅史 (SUZUKI, Masafumi)  
秋田大学・工学資源学研究科・教授  
研究者番号：60226553

藤原 一彦 (FUJIWARA, Kazuhiko)  
秋田大学・工学資源学研究科・准教授  
研究者番号：10375222