

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288073

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Development of X-ray diffraction of aerosol liquid droplets combined with a laser trapping method

研究代表者

山口 敏男 (Yamaguchi, Toshio)

福岡大学・理学部・教授

研究者番号：70158111

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 6,700,000円

研究成果の概要(和文)：レーザー光(532 nm)を対物レンズの焦点位置で空中静止させた数十マイクロサイズのエアロゾル液滴に、シンクロトロン放射光を照射するX線回折装置を開発した。X線回折実験から得られた一次元の構造因子を用いて二体ポテンシャルを修正するEPSR(Empirical Potential Structure Refinement)モデリングにより、硫酸アンモニウム、塩化ナトリウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム各水溶液中の水和イオンおよび溶媒水の三次元構造を明らかにした。エアロゾル液滴の物理化学的性質を構造化学的に考察し、エアロゾル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できる。

研究成果の概要(英文)：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 0.05 mol/L NaCl, 1.0 mol/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.3 mol/L MgSO<sub>4</sub>, 1.0 mol/L 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 0.071-nm 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.

研究分野：溶液化学

キーワード：エアロゾル 溶液構造 X線回折 レーザー捕捉法 水和イオン 電解質水溶液 シンクロトロン光  
液体構造

1. 研究開始当初の背景

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]。したがって、エアロゾル特性や化学プロセスを支配しているエアロゾル液滴のマイクロ構造を解析することは極めて重要である。近年、質量分析装置によるエアロゾル粒子の化学組成分析や電子顕微鏡によるエアロゾル粒子の氷晶形成が観測されているが、エアロゾル液滴のマイクロ構造は明らかになっていない。2010年石坂らはレーザー捕捉法により、温度や湿度を制御した環境中で数十マイクロメートルの液滴を空中に非接触で静止させる技術を開発した(図1)[2]。その手法を用いた顕微ラマン測定により、過冷却水滴の凍結過程や硫酸アンモニウム水溶液液滴の濃度決定に成功しているが、氷の相などの直接的な構造情報は得られていない。

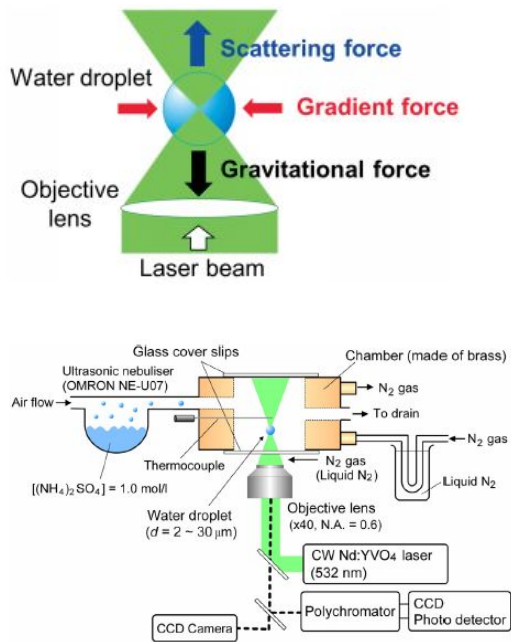


図1 レーザー捕捉法の原理(上)と顕微ラマン測定システム(下)[2]

我々は、イメージングプレート二次元検出器と回転対陽極X線発生器を組み合わせることにより、溶液を1時間以内で測定可能なX線回折装置を開発した[3]。同システムをシンクロトロン放射光施設に設置することにより、液体を数十分で測定可能になる。一方、2012年に完成したX線自由電子レーザーXFEL施設SACLAでは、従来の放射光の強度に比べ $\sim 10^{10}$  photons/ $\mu\text{m}^2$ /pulse という高強度のコヒーレント光が得られる。数十マイクロメートルの液滴を連続して発生させてXFELを照射することにより、さらに小さな液滴の構造解

析が可能である。液滴を照射するノズルの温度を制御することにより、液滴の温度を過冷却温度まで調節できるので、過冷却液滴の構造も決定できる。また、我々は、溶液のX線回折データから得られる1次元の構造情報を基に二体ポテンシャルを修正してモンテカルロシミュレーションを行うEmpirical Potential Structure Refinement (EPSR) 法により、溶液の3次元構造の可視化に成功している[4]。

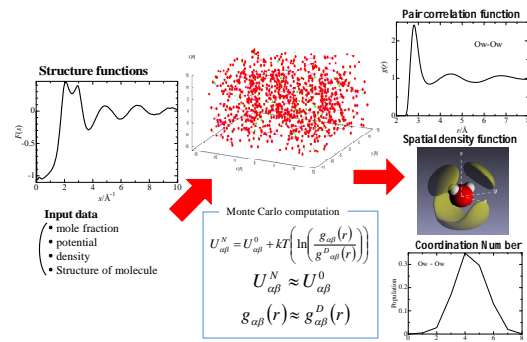


図2 X線回折から得られる構造因子を用いたEPSRモデリングの概念図

本研究では、以上の実験技術の発展と実用研究の背景から、エアロゾル液滴のX線回折装置をシンクロトロン放射光施設とSACLAに開発し、種々のエアロゾル液滴の構造を分子レベルで明らかにすることにより、エアロゾル中の種々の化学プロセスのメカニズムを解明する。

2. 研究の目的

本研究では、(1)連続液滴発生装置とX線自由電子レーザーを用いて、20~30マイクロメートルの液滴のX線構造解析法を開発する、(2)レーザー捕捉装置とシンクロトロン光を用いて30ミクロンの液滴測定用X線回折装置を開発する。(3)エアロゾルを構成する水、種々の濃度の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の液滴を、室温から氷晶を形成する温度域で測定する、(4)得られたX線回折データを基にEPSR計算を行い、上記液滴中の原子間距離、配位数、水素結合クラスター分布、3次元空間密度関数(3次元構造)の濃度と温度変化を明らかにする、(5)これらの構造情報から、エアロゾル液滴中の化学プロセスを分子レベルで考察する。

### 3. 研究の方法

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。

連続液滴発生装置を SACLA の MAXIC 装置に設置して、XFEL を用いた液滴 X 線回折法を開発する。

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。

X 線回折データを基に EPSR 計算を行い、液滴の 3 次元構造を求める。液滴のミクロ構造から、エアロゾル中の化学プロセスのメカニズムを分子レベルで考察する。

[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).

### 4. 研究成果

#### 4 - 1 連続液滴発生装置と XFEL を用いた水液滴の X 線回折

SACLA において真船らにより行われた液滴水(直径 100 μm)の XFEL( $\lambda = 1.24 \text{ \AA}$ )測定から得られた二次元散乱データを積分し、一次元データに変換するプログラムを作成した。XFEL と実験室で測定した水の散乱曲線を比較検討した。その結果、曲線の形状も 2 Å 付近に見られる大きなピーク位置も一致したことより、作成した積分プログラムは正しく働いていることが確認された。XFEL 測定から得られる散乱曲線は、 $0.17 \sim 2.61 \text{ \AA}^{-1}$ と非常に短いため、必要とされる構造情報が十分に得られない。より短い波長(0.71 Å)の XFEL を用いる必要がある。

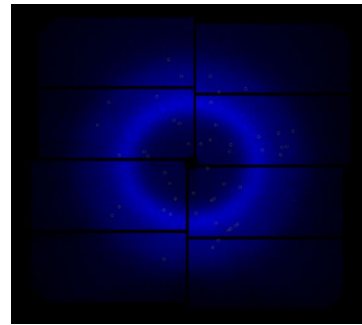


図3 XFEL で得られた 100 μm の液滴水の回折パターン

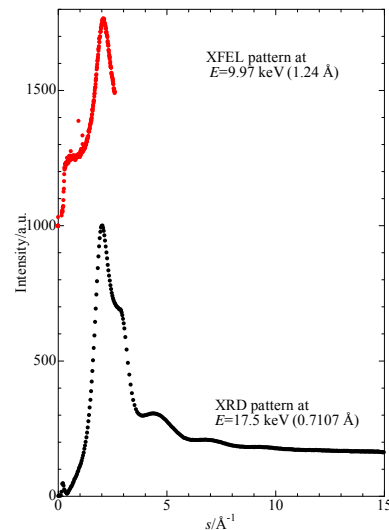


図4 図3を積分して得られた 100 μm の液滴水の散乱強度(上)と 0.71-Å X 線で測定したバルク水の散乱強度

#### 4 - 2 レーザー捕捉装置とシンクロトロン光を用いた液滴 X 線回折システム

図5は、九州シンクロトロン光研究センター(佐賀)の 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。

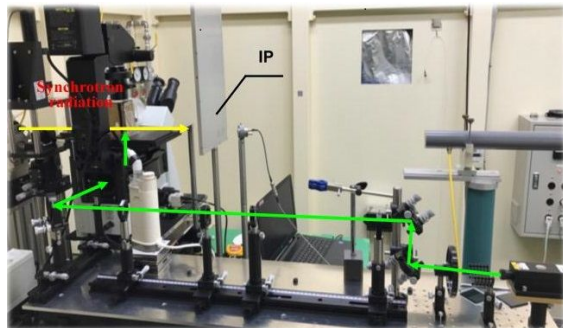


図5 BL07 に設置されたレーザー捕捉装置を搭載した液滴 X 線回折システム

図6は、図5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。

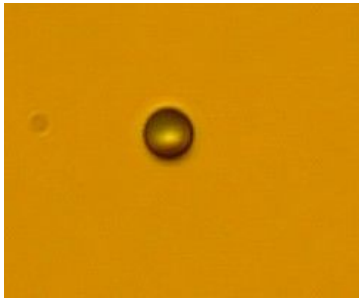


図6 レーザー捕捉された水滴

#### 4 - 3 内径 100 ミクロンのガラスキャピラリー中の液体水の X 線回折と EPSR 計算

得られた X 線構造関数を図7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 O-O 相関関数では、水の第一水和の距離は 2.82 Å であった。O - O 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8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水素原子を表している。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。

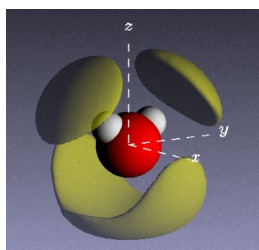
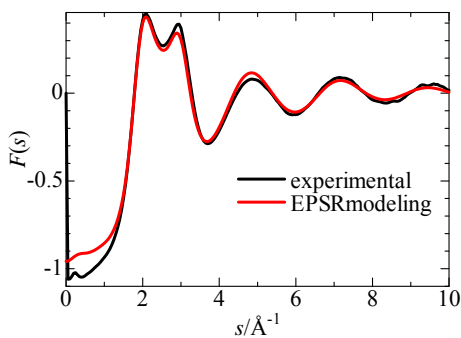


図8 液体水の空間密度関数。中心水分子の赤丸は酸素原子、白丸は水素原子を、黄色の葉は隣接水分子を表す。

#### 4 - 4 2.8 mol/L の硫酸アンモニウム水溶液の X 線回折と EPSR モデリング

2.8 mol/L の硫酸アンモニウム水溶液および 4.6 mol/L の塩化ナトリウム水溶液を用いた。各試料溶液は市販の特級試薬を蒸留水に溶解させて調製した。X 線回折測定では、イメージングプレート検出器付き迅速 X 線回折装置 (DIP-301、Bruker AXS) で  $\text{MoK}\alpha$  線 ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ) を使用した。実験から得られた構造因子 (図9) を用いて二体ポテンシャルを修正する EPSR モデリングにより、イオンの水和と溶媒水の 3 次元構造を明らかにした。硫酸アンモニウム水溶液の二体分布関数 (図10) では、硫酸イオンの S 原子と水分子の O 原子の距離が 3.69 Å、硫酸イオンの O 原子と水の O 原子の距離は 2.67 Å であることが分かった。このモデルにおいても誤差が 0.11 Å と少ないことから実測値をよく再現できているといえる。この結果から硫酸イオンの四面体構造の頂点の O 原子にそれぞれ水分子が 2 つずつ配位する構造をとることが考えられる。

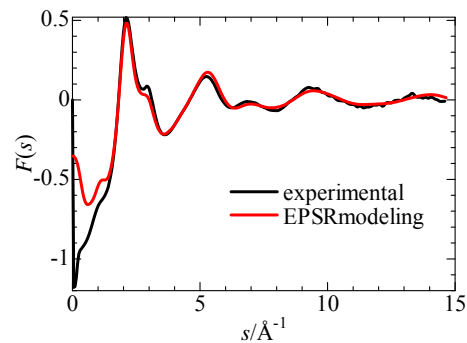


図9 2.8 mol/L の硫酸アンモニウム水溶液の X 線構造因子

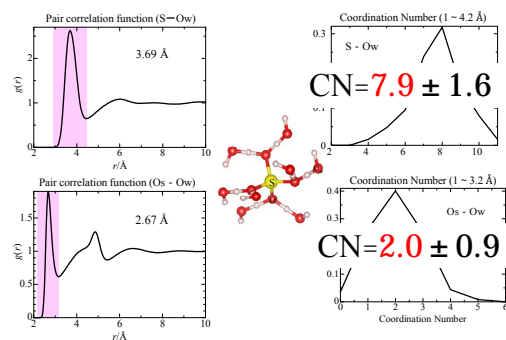


図10 EPSR 計算から得られた 2.8 mol/L 硫酸アンモニウム水溶液の二体分布関数と配位。S-Ow (上)と Os-Ow (下)

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は対物レンズ面から~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、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。

#### 4 - 5 光学捕捉法により空中に浮遊させた水溶液の液滴の近赤外レーザー光誘起加熱

レーザー(1064 nm)捕捉ラマン分光法により、空中に浮遊させた硫酸アンモニウム水溶液の単一液滴の近赤外レーザー照射による加熱温度を定量化することに成功した。ラマンスペクトル(図11)から見積もられた液滴の温度は、1064 nmの水の吸収係数と空気中の熱伝導度から理論的に見積もられた値とよく一致した。

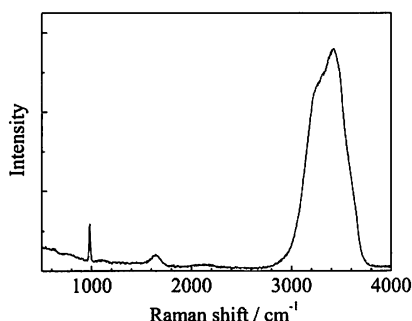


図11 1064-nmレーザー光照射なしの硫酸アンモニウム水溶液の液滴のラマンスペクトル

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計14件)

T. Yamaguchi, K. Yoshida, T. Yamaguchi, Y. Kameda, K. Ikeda, T. Otomo, Analysis of prepeak structure of concentrated organic lithium electrolyte by means of neutron diffraction with isotopic substitution and molecular dynamic simulation, *J. Phys. Chem. B*, accept for publication.

S. Kittaka, K. Yoshida, T. Yamaguchi, M-C Bellissent Funel, P. Foquet, A neutron spin echo study of low-temperature water confined in the spherical silica pores of SBA-16, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 10502-10510 (2017).

N. Kitamura, K. Konno, S. Ishizaka, Laser- Induced Single Microdroplet Formation and Simultaneous Water-to-Single Microdroplet Extraction/Detection in Aqueous 1-Butanol Solutions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 90, 404-410 (2017). \*BCSJ Award Article

K. Yoshida, A. Q. R. Baron, H. Uchiyama, S. Tsutsui, T. Yamaguchi, Structure and collective dynamics of hydrated anti-freeze protein type III from 180 K to 298 K by X-ray diffraction and inelastic X-ray scattering, *J. Chem. Phys.* 144, 134505 (2016).

K. Yoshida, T. Yamaguchi, T. Yokoo, S. Itoh, Collective dynamics measurements of liquid methanol by inelastic neutron scattering, *J. Mol. Liquids*, 222, 395-397 (2016).

S. Ishizaka, J. Ma, T. Fujiwara, K. Yamauchi and N. Kitamura, Near-infrared Laser-induced Temperature Elevation in Optically-trapped Aqueous Droplets in Air. *Anal. Sci.*, 32(4), 425-430, (2016). DOI: 10.2116/analsci.32.425 \*Hot Article Award

T. Yamaguchi, T. Yonezawa, K. Yoshida, T. Yamaguchi, M. Nagao, A. Faraone, S. Seki, Relationship between Structural Relaxation, Shear Viscosity, and Ionic Conduction of LiPF<sub>6</sub>/Propylene Carbonate Solutions, *J. Phys. Chem. B* 119 (51), 15675-15682 (2015); doi:10.1021/acs.jpcc.5b08701

T. Takekiyo, E. Yamaguchi, K. Yoshida, M. Kato, T. Yamaguchi, Y. Yoshimura, Interaction Site between the Protein Aggregates and Thiocyanate Ion in Aqueous Solution: A Case Study of 1-Butyl-3-methylimidazolium Thiocyanate, *J. Phys. Chem. B* 119 (22), 6536-6544 (2015); doi:10.1021/acs.jpcc.5b01650

K. Yoshida, A. Tashiro, T. Yamaguchi, Thermal properties and hydration structure of poly-L-lysine, polyglycine, and lysozyme, *J. Mol. Liquids* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.048>

山口敏男、李孝成、山内希夫、福山菜美、吉田亨次、ラマン散乱、X線回折、及び Empirical Potential Structure Refinement モデリングによる亜臨界硝酸マグネシウム水溶液の三次元構造の可視化、*分析化学*, 64, 295-308 (2015).

K. Yoshida, T. Yamaguchi, D. Kawana, T. Yokoo, S. Itoh, Neutron Brillouin scattering of hydrated  $\beta$ -lactoglobulin, MFL Annual report 2013, 33-34 (2014).

K. Ito, K. Yoshida, M.-C. Bellissent-Funel, T. Yamaguchi, Dynamic Properties of Water Confined in Sephadex G15 Gel by Quasi-elastic Neutron Scattering and

Neutron Spin Echo Measurements, Bull. Chem. Soc. Jpn. 87(5), 603-608 (2014) (Selected papers)  
T. Kurisaki, M. Etou, Y. Okaue, H. Wakita, T. Yokoyama, Acid Properties and  $Al^{3+}$  Complex Formation of Synthesized 2, 3-Dihydroxyterephthalic Acid, (DHTPA) at pH 3 as a Model Compound of Inogashira Fulvic Acid (IFA), *Polyhedron* **72**, 135-139, (2014).  
K. Yoshida, Y. Fukushima, T. Yamaguchi, "A study of alcohol and temperature effects on aggregation of  $\beta$ -lactoglobulin by viscosity and small-angle X-ray scattering measurements", *J. Mol. Liquids* **189**, 1-8 (2014).

〔学会発表〕(計9件)

T. Yamaguchi, N. Fukuyama, K. Yoshida, O. Yagafarov, Y. Katayama, Structure of ion hydration in the Gigapascal range, 34<sup>th</sup> International Conference of Solution Chemistry, Prague, August 30 – September 3, 2015.  
T. Yamaguchi, Y. Fukushima, K. Ito, K. Yoshida, Y. Goto, S. Inagaki, P. Fouquet, M.-C. Bellissent-Funel, K. Elamin, J. Swenson, Dynamics and structure of low-temperature water confined in mesoporous organosilica with hydrophilic-hydrophobic hybrid interface, 34<sup>th</sup> International Conference of Solution Chemistry, Prague, August 30 – September 3, 2015.  
T. Yamaguchi, Y. Fukushima, K. Ito, K. Yoshida, Y. Goto, S. Inagaki, P. Fouquet, M.-C. Bellissent-Funel, K. Elamin, J. Swenson, Dynamics of low-temperature water confined in periodic mesoporous organosilica with different hydrophobic walls, 2015 MRS Fall Meeting, Boston, November 29 – December 4, 2015.  
S. Ishizaka, A. Oomae, and T. Fujiwara, Laser trapping and spectroscopy of single supercooled water droplets in air, PACIFICHEM 2015, December 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii, USA  
T. Ishikawa, T. Fujiwara, and S. Ishizaka, Laser trapping and fluorescence correlation spectroscopy for the study on viscosity of single supercooled water droplets in air, PACIFICHEM 2015, December 17, 2015, Honolulu, Hawaii, USA  
T. Yamaguchi, On the properties of confined water at the molecular level, The 15<sup>th</sup> IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), August 24-30, 2014, Fukuoka (Japan). (Invited lecture)  
S. Kittaka, T. Miyatoh, M. Mizuno, K. Yoshida, T. Yamaguchi, M.-C. Bellissent-Funel, P. Fouquet, Low temperature dynamics of water confined in

the micropore of SBA-16 studied by NMR and neutron spin echo measurements, 10<sup>th</sup> International Symposium on the Characterization of Porous Solid (COPS-X), May 11-14, 2014, Granada (Spain).  
T. Yamaguchi, K. Fujimura, N. Fukuyama, K. Yoshida, Y. Katayama, Structure of water and ion hydration in the Gigapascal range, International Conference on Water Science, April 14-17, 2014, Beijing, China (Invited lecture).  
K. Yoshida, T. Yamaguchi, Thermal properties, structure, and dynamics of hydrated proteins, International Meeting on Applications of Statistical Mechanics of Molecular Liquid on Soft Matter, September 14–17, 2014, Bangkok, Thailand (Invited).

〔図書〕(計2件)

山口敏男、赤外吸収・ラマンスペクトル分析法(分担) 新版入門機器分析化学、庄野利之、脇田久伸(編者) 三共出版、2015、251  
山口敏男、X線分析法(分担) 新版入門機器分析化学、庄野利之、脇田久伸(編者) 三共出版、2015、251

〔その他〕

ホームページ等  
<http://www.sc.fukuoka-u.ac.jp/~ac/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山口 敏男 (YAMAGUCHI, Toshio)  
福岡大学・理学部・教授  
研究者番号：70158111

(2)研究分担者

栗崎 敏 (KURISAKI, Tsutomu)  
福岡大学・理学部・准教授  
研究者番号：20268973

石坂 昌司 (ISHIZAKA, Shoji)  
広島大学・理学(系)研究科・教授  
研究者番号：80311520

(3)連携研究者

真船 文隆 (MAFUNE, Fumitaka)  
東京大学・総合文化研究科・教授  
研究者番号：50262142

林 政彦 (HAYASHI, Masahiko)  
福岡大学・理学部・教授  
研究者番号：50228590