

研究報告書

「エアロゾル微小水滴のレーザー捕捉・顕微計測法の開発と展開」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 石坂 昌司

1. 研究のねらい

気候変動に関する政府間パネル(Intergovernmental Panel on Climate Change: IPCC)は、2100 年までの気候変動の見通しを報告している。IPCC の第 4 次レポートには、将来の気候予測における最大の不確実性は「雲」に起因していると述べられている。つまり、雲の中で起こる物理・化学過程には未解明の問題が数多く残されているのが現状である。雲は、ミクロな水滴または氷の粒の集合体である。レーザー捕捉法を用いると、「マイクロメートルサイズの単一水滴を空中の一点に非接触で静止させる」ことが可能である。レーザー捕捉法を駆使し、雲粒の発生・成長・消滅に関わる水滴の相転移を光学顕微鏡下において誘起し、単一微小水滴レベルで分光計測することが出来れば、これまで困難であった大気中の水滴に関わる物理化学現象の解明につながり、その意義は大きい。

気相中に存在する微小な水滴は容易に蒸発してしまうため安定に保持することが極めて難しく、単一エアロゾル水滴のレーザー捕捉は、1975 年に A. Ashkin らが初めて成功して以来、今日までに数グループが成功しているのみである。本研究では世界に先駆けて、零度以下の温度条件において、気相の温度と湿度を同時制御可能なレーザー捕捉・顕微分光法を確立し、降雨・降雪の初期過程(図 1)である過冷却水滴が凍結するメカニズムを明らかにすることを目指した。

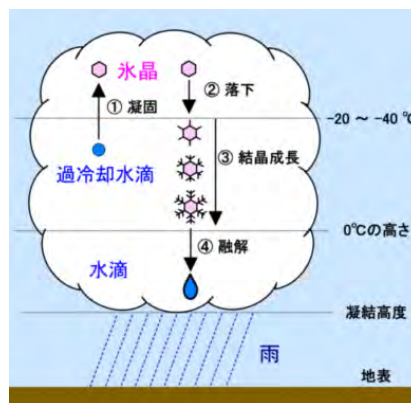


図 1. 降雨・降雪のメカニズム

2. 研究成果

(1) 概要

本さきがけ研究では、水滴に働く重力と反対の向きにレーザー光の放射圧を作用させ、水滴を気相中に非接触で保持し冷却する新規計測法の開発に成功した(図2)。本手法を駆使し、マイクロメートルサイズの過冷却水滴が気相中で凍結する瞬間を世界で初めて直接観測することに成功した。また、過冷却微小水滴を非接触で気相中に保持し、そのラマンスペクトルを計測することによって、水滴ごとに溶質濃度、温度を評価することが可能となった。本手法を用いて、過冷却水滴の凝固温度の硫酸アンモニウム濃度依存性を

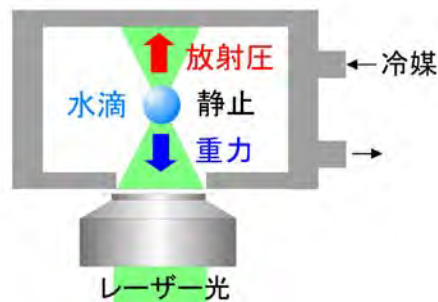


図 2. 過冷却水滴のレーザー捕捉

精密に計測したところ、エアロゾル水滴は従来の予想よりも凍結しにくいことを見出した。本計測法は、雲粒形成・成長・降水過程の詳細な機構説明の有力な分析手法へと発展することが期待される。

(2) 詳細

研究テーマ A「エアロゾル水滴のレーザー捕捉・顕微ラマン分光システムの構築」

レーザー捕捉顕微分光システムを図3に示す。超音波式ネブライザーを用いて溶質（硫酸アンモニウム）を含むエアロゾル微小水滴を発生させ、倒立型光学顕微鏡のステージ上に設置したチャンバー内に導入した。レーザー捕捉光として CW-Nd:YVO₄レーザー光(532 nm)を対物レンズ(60 倍、N.A. = 0.70)を用いてチャンバー内に集光し、水滴に働く重力とレーザー光の放射圧のバランスをとることにより、微小水滴を空気中において捕捉することに成功した(図4)。

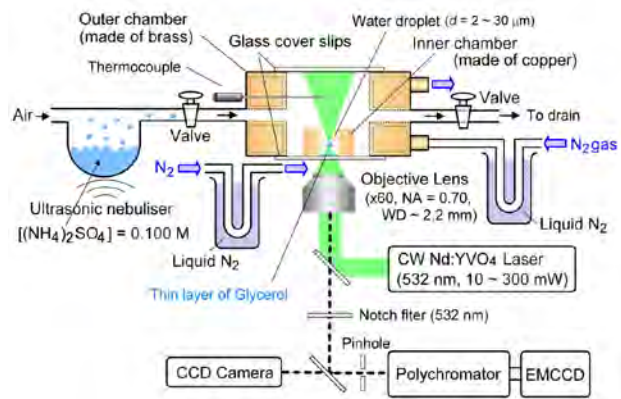


図3. レーザー捕捉・顕微分光システムの模式図

尚、このレーザー捕捉光はラマン励起光源としての役割も兼ねており、捕捉した水滴から発せられる散乱光を同一対物レンズで集光し、捕捉光(532 nm)の散乱をノッチフィルターで除去し、EMCCD光検出器を用いて検出することにより、単一微小水滴のラマンスペクトルの計測が可能である。また、液体窒素を用いて冷却した窒素ガスをチャンバー内部に循環させて、チャンバー内の温度を低下させた。冷却した窒素ガスを対物レンズとカバーガラスの間に吹き付け、水滴近傍の温度勾配を制御することにより、零度以下の温度条件において、気相の温度と湿度の同時制御を実現した。本システムを用いて、室温から-100 °Cの範囲で、雲粒の大きさに相当する直径 2~30 μmの微小水滴を重力に逆らって気相中に浮遊させ、非接触で静止させることが可能となった。

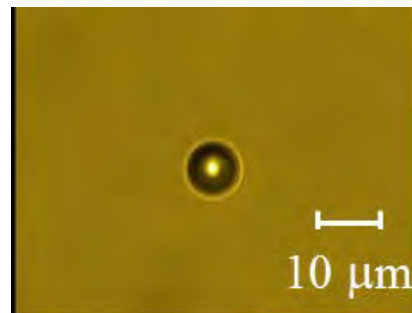


図4. 気相中においてレーザー捕捉された水滴の顕微鏡像(25°C)

研究テーマ B「単一エアロゾル水滴のラマンスペクトルによる溶質濃度の直接計測」

本研究では、自然界の雲粒に含まれる最も代表的な無機化合物の一つである硫酸アンモニウムに着目した。硫酸アンモニウム水溶液を超音波式ネブライザーを用いて気相中に噴霧し、その一粒を気相中においてレーザー捕捉し、ラマンスペクトルの計測を行った(図5参照)。980 cm⁻¹付近に硫酸イオンの対称伸縮振動に帰属される鋭いピークが、3420 cm⁻¹付近

に水のOH伸縮振動に帰属されるブロードなピークが観測される。これらのピーク強度比を用いて、レーザー捕捉した水滴に含まれる硫酸アンモニウム濃度を決定することができる。図5から明らかなように、水滴のラマンスペクトルと母液のラマンスペクトルは必ずしも一致しない。このことは、エアロゾル水滴に含まれる溶質濃度はチャンバー内の相対湿度に依存し、発生に用いる母液濃度には寄らないことを意味する。本システムは、実際にレーザー捕捉したエアロゾル水滴そのものの溶質濃度を水滴個々に直接計測し評価できる大きな特徴を有している。

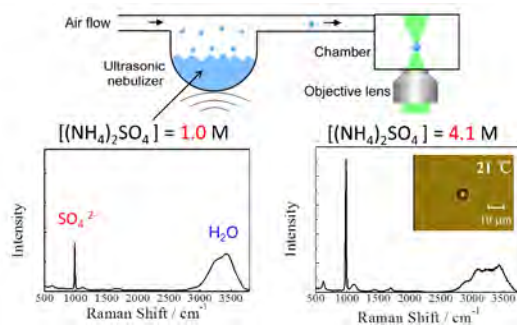


図5. 硫酸アンモニウム水溶液(母液)とレーザー捕捉した水滴のラマンスペクトル

研究テーマC「レーザー捕捉法を用いた単一過冷却水滴の凍結過程の直接観測」

レーザー捕捉法を用いて硫酸アンモニウムを含む微小水滴を空中の一点に非接触で静止させ、室温から徐々に水滴を冷却したところ、過冷却微小水滴が気相中に浮遊したまま凝固する様子をリアルタイムで観測することに世界で初めて成功した(*Chem. Phys. Lett.*, 2011)。また、凝固後に氷晶が成長し形態が変化する様子も観測出来た(図6)。このように、大気上空の雲の中で実際に起こっている過冷却水滴の凝固と、その後の結晶成長(図1)のモデル実験系を、レーザー捕捉法を用いて光学顕微鏡下に構築することに成功した。

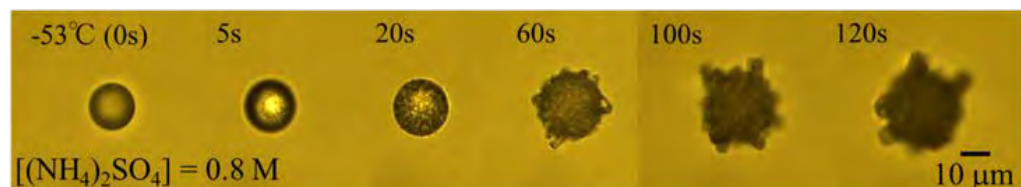


図6. 気相中における過冷却微小水滴の凝固と氷晶の成長

研究テーマD「過冷却水滴の凝固温度の硫酸アンモニウム濃度依存性」

零度以下の温度条件において湿度を制御し、過冷却水滴の凝固温度の硫酸アンモニウム濃度依存性を調べた(図7)。比較対象として自由落下型の実験手法を用いて報告されている文献値も合わせてプロットした。レーザー捕捉した過冷却水滴のラマンスペクトルから硫酸アンモニウム濃度と凝固温度を精密に計測したところ、エアロゾル微小水滴は従来の予想よりも凍結しにくいことが明らかとなった。過冷却水滴は固体表面と接触した瞬間に凍結してしまうため、従来は、冷却チャンバー内に水滴を落下させ、落下中に水滴を凍結させる実験手法が主に用いられてきた。自由落下型の実験手法は、水滴そのものを直接観測していないために、冷却チャンバー内に水滴を吹き入れた際の水蒸気の凝縮に伴う溶質濃度の低下を評価することが不可能であった。一方、レーザー捕捉・顕微ラマン分光法は、過冷却微小水滴を空中の一点に非接触で静止させ、そのラマンスペクトルから溶質濃度と温度を水滴ごとに直接

評価することが可能である。そのため、真の過冷却水滴の凝固温度の溶質濃度依存性を計測することに成功したと言える。

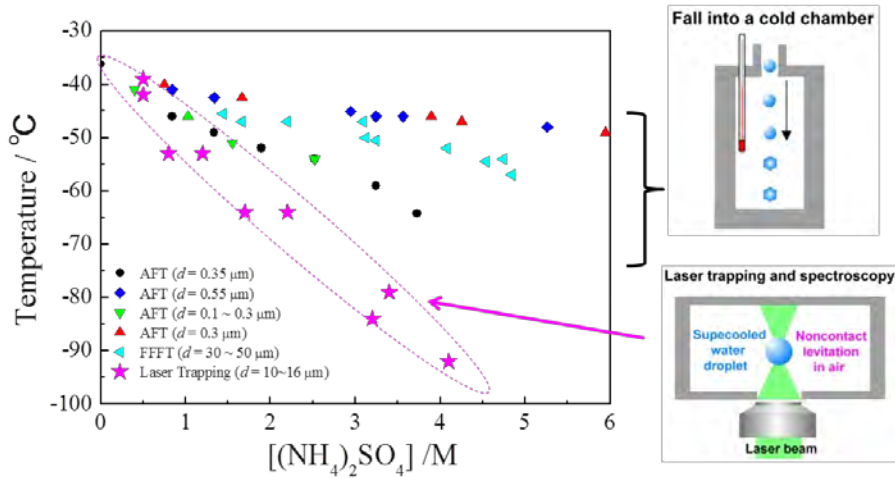


図 7. 過冷却微小水滴の凝固温度の硫酸アンモニウム濃度依存性

3. 今後の展開

雲の中で起こる物理化学過程には未解明の問題が数多く残されている。雲中の水滴には硫酸アンモニウム以外にも様々な溶質が溶解しており、これらの溶質濃度が、降雨の初期過程である過冷却水滴の凝固に影響を与えることが知られている。今後は、過冷却微小水滴の凝固温度を様々な溶質濃度の関数として明らかにすべく研究を展開する予定である。また、溶質濃度が一定の場合、過冷却水滴の凝固温度は水滴のサイズに依存するはずである。レーザー捕捉法を用いれば、単一水滴ごとに凝固温度を計測することが可能であり、水滴サイズ依存性を実験的に明らかにすることが出来ると考えている。水滴の凝固温度が水滴の体積に依存するのか、表面積に依存するのかを調べることが出来れば、氷の核発生が水滴のどの部分から優先的に起こるのかに関する重要な知見を与えることができるものと期待される。

レーザー捕捉・顕微分光法を駆使し、雲物理化学のモデル実験系を構築し、自然界の雲の中で起こる複雑な現象を、反応素過程ごとに理解することは極めて重要であると考えている。今後は、気圧も含めた大気上空の環境を実験室レベルで再現することができれば、本計測法は、雲粒形成・成長・降水過程の詳細な機構解明への有力な分析手法へと発展することが期待される。本研究で開発した気相の温度と湿度を自在に制御する実験手法を駆使して、エアロゾル水滴の物理化学の解明に貢献したいと考えている。

4. 自己評価

零度以下の温度条件においてエアロゾル微小水滴のレーザー捕捉を達成した前例は存在しない。本さがけ研究では、世界に先駆けてレーザー捕捉法を駆使して雲物理化学のモデル実験系を光学顕微鏡下において実現することを目指して研究を進めてきた。気相中に存在するマイクロメートルサイズの微小な水滴は、周りを取り巻く空気の相対湿度や温度を鋭敏に反映し速やかに蒸発してしまうため、冷却チャンバー内の湿度を如何に制御するかが最大の難関であった。冷却チャンバーの改良と実験条件の最適化に3年半の研究期間の大半を費や

したが、零度以下の温度条件において温度と湿度の同時制御可能なレーザー捕捉・顕微ラマン分光システムを新たに構築できたことは最大の収穫であったと考えている。データ数は少ないものの、本システムを用いて計測した過冷却水滴の凝固温度が硫酸アンモニウム濃度に対して明確な依存性を示したことは、本システムの有用性を示す結果であるものと自負している。一方、実験データを蓄積する十分な時間が確保できなかったため、過冷却水滴の凝固温度の水滴サイズ依存性に関する検討は、今後の課題として残された。この点に関しては、今後さらに研究を進めて明らかにしていきたいと考えている。

5. 研究総括の見解

石坂研究者は、雲粒に相当する微小水滴をレーザーで捕捉し物理・化学データを直接取得することを試み、捕捉した液滴の大きさ、含まれる硫酸アンモニウムの濃度、温度などが計測可能となった。さらに、零下 100 度Cまで冷却できる実験装置を開発し、過冷却状態の水滴が氷る凝固温度の硫酸アンモニウム濃度依存を得ることに成功した。すべての計測値が捕捉された水滴一粒から直接得たものであるが、従来の報告値と合わない結果も含まれている。今後は、単一の微小水滴レベルで分光計測・解析する分析技術としてさらに発展させるとともに、得られる物理化学量の意味をよく吟味してほしい。さらに共同研究により、実際の雲の中の水滴ダイナミクスを実験室で実現し、光技術のポテンシャルを示してほしい。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. S. Ishizaka, K. Yamauchi, and N. Kitamura, "Laser Trapping and Raman Spectroscopy of Single Aerosol Water Droplets.", *Bunseki Kagaku*, in press (2013).
2. S. Ishizaka, T. Wada and N. Kitamura "In Situ Observations of Freezing Processes of Single Micrometer-sized Aqueous Ammonium Sulfate Droplets in Air", *Chem. Phys. Lett.*, **506**(1-3), 117-121 (2011).

(2)特許出願

なし

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【招待講演】

1. 石坂昌司, "単一エアロゾル微小水滴のレーザー捕捉・顕微分光", レーザー学会学術講演会第 33 回年次大会, 姫路, 2013 年 1 月.
2. 石坂昌司, "光ピンセットを用いた単一エアロゾル水滴の顕微分光計測—雲や雨の発生機構解明を目指して—", 日本分析化学会中国四国支部第 49 回分析化学講習会, 徳島, 2012 年 8 月.
3. 石坂昌司, "光ピンセットを用いたエアロゾル微小液滴の物理化学特性の計測", フロンティアセミナー「粒径別に見るエアロゾル計測」～新研究領域および計測市場の創出を目指して～, 東京, 2012 年 3 月.
4. 石坂昌司, "過冷却微小水滴のレーザー捕捉・顕微分光", 文部科学省・科研費特定領域研究「高次系分子科学」第 14 回ミニ公開シンポジウム, 北海道大学低温科学研究所共同

利用研究集会合同研究会, 札幌, 2012 年 1 月.

5. 石坂昌司, “レーザー捕捉・顕微分光法のアεροゾル微粒子系への応用”, 長崎ナノダイナミクススクール, 長崎, 2010 年 2 月.

【受賞】

エアロゾル計測賞 (日本エアロゾル学会),
「エアロゾル微小水滴のレーザー捕捉・顕微分光法」
第 27 回エアロゾル科学・技術研究討論会(名古屋), 2010 年 8 月

【解説・総説】

1. 石坂昌司, 山内邦裕, 喜多村昇 “レーザー捕捉法を用いた単一過冷却水滴の凍結過程の直接観測”, 低温科学, 71, 15-21 (2013).
2. 石坂昌司, “単一エアロゾル微小水滴のレーザー捕捉・顕微分光”, エアロゾル研究, 27(4), 365-370 (2012).
3. 石坂昌司, “単一エアロゾル水滴のレーザー捕捉・顕微分光”, 光化学, 43(3), 152-155 (2012).
4. 石坂昌司, “レーザー捕捉法を用いた単一エアロゾル水滴の分光分析”, ぶんせき, 11, 628-633 (2012).
5. 石坂昌司, “光ピンセットで単一微小水滴を気相中に浮遊させる”, 化学と工業, 64(3), 230-231 (2011).