

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19094

研究課題名(和文)単一エアロゾル油滴のレーザー捕捉・顕微分光：過冷却液相の化学

研究課題名(英文)Laser Trapping - Spectroscopy of Single Aerosol Oil Droplets: Chemistry of Supercooled Liquid

研究代表者

喜多村 昇 (Kitamura, Noboru)

北海道大学・理学研究院・特任教授

研究者番号：50134838

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：レーザー捕捉・顕微計測法を駆使することにより空中に静止させたエアロゾル液滴の物性を明らかにした。エアロゾル水滴はマイナス60℃近辺まで過冷却状態を生成することを明らかにしてきたが、ジメチルスルホキシド(DMSO)や第3級ブタノールのエアロゾル液滴も過冷却状態を生成することを確認し、空気以外と接触の無いエアロゾル液滴は過冷却状態を生成しやすい事を明らかにした。また、水、エタノール、DMSOのエアロゾル液滴の粘度は液滴サイズの減少により上昇するとともに、水やDMSOのエアロゾル液滴の粘度は温度低下とともに増大する事を示し、液体物性を温度や液滴サイズにより制御可能であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

過冷却液体を任意に生成させる方法は知られていない。そのような中、本研究により液体を空気中においてエアロゾル化させる事により容易に過冷却液体状態を生成させる事が可能である事を示した学術的価値は極めて大きい。また、エアロゾル液体の粘度を温度や液滴サイズにより制御可能であることも、溶液物性の任意制御に向けた研究に大きく貢献するものと考えられる。これらの研究成果はエアロゾル液滴を新規な相とする化学の発展や、無重力・宇宙環境下における液体科学の進展に資する研究成果として学術的・社会的に価値がある。

研究成果の概要(英文)：The physical properties of aerosol liquid droplets levitated in air were evaluated by a laser trapping - microspectroscopy technique. It was shown that aerosol dimethyl sulfoxide (DMSO) or tert-butanol droplets were very likely to form a supercooled liquid even below the relevant freezing temperature owing to the absence of the physical contact other than air. The viscosity of an aerosol water, DMSO, or ethanol droplet levitated in air was shown to be dependent on the relevant droplet size and it increased with a decrease in the droplet diameter. The viscosity of an aerosol water or DMSO droplet also was dependent on temperature. The present study has demonstrated that the physical properties of an aerosol liquid droplet can be controlled by temperature and a droplet size.

研究分野：分光分析化学

キーワード：レーザー捕捉 顕微分光 エアロゾル

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

気相・空気中における微粒子系であるエアロゾルのレーザー捕捉・顕微分光は、溶液中の微粒子であるコロイド系の研究に比べ大きく立ち遅れている。事実、エアロゾル微粒子のレーザー捕捉・顕微分光を行っている研究グループは、国内では申請者グループと申請者の研究室出身者である石坂昌司教授グループ（広島大院理）だけである。国外においては、Reid（ブリストル大）らが関連研究を行っているが、研究グループは極めて限られている。さらに、これまでの研究の多くはエアロゾル水滴を対象としたものである。

そのような中、研究代表者らは、図1に示すように、エアロゾル水滴は空気以外の何物にも接触せずに浮遊しているために結晶核を発生せず、 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近まで過冷却水滴として存在する事を報告した(N. Kitamura, S. Ishizaka et al. *Chem. Phys. Lett.* 2011, 506, 117)。また、図1から分かるように、湿度非制御下においては、 $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ までは水滴サイズが増加するが、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下では、逆に水滴サイズが減少するという興味深い現象が観測され

ている。これは、 $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 領域においては周囲の水蒸気が凝縮して水滴サイズが増加するが、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下では測定チャンバー内の水が凍結して蒸気圧が減少して水滴が蒸発するためである。このような現象は水滴を空気中でレーザー捕捉・浮遊させた状態だけで観測されるユニークな現象である。また、石坂らの研究によると $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ の過冷却水滴の粘度は室温の値の約7倍まで増加することが分かっている（2014年アジア光化学国際会議）。このような過冷却液体の物性を明らかにする事は溶液化学として興味深いだけでは無く、空中浮遊液滴・過冷却液体を媒体とする種々の新規現象の発見・解明に結びつくものと期待される。実際に、研究開始当時の研究状況として、研究代表者は空気中でレーザー捕捉・浮遊させたジメチルスルホキシド（DMSO、凍結温度（ f_p ） = $+18.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）微小油滴は、少なくとも $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで凍結せず、過冷却状態として存在することが判明していた。しかしながら、エアロゾル液滴一般の過冷却相生成や凍結温度は未踏の研究であるとともに、エアロゾル液滴の溶液物性に関する研究も皆無の状況であった。

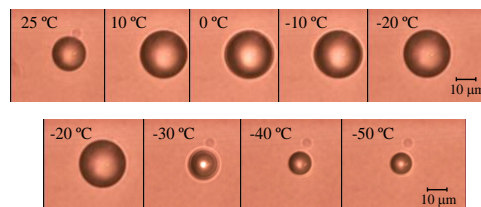


図1. レーザー捕捉エアロゾル水滴の顕微画像（ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、湿度非制御下）

2. 研究の目的

本研究においては、各種のエアロゾル油滴の温度制御下におけるレーザー捕捉・顕微分光に基づき、エアロゾル油滴の過冷却状態の物性・構造や凍結温度を明らかにすることを目的とし、以下の研究を行うこととした。

課題 I：エアロゾル油滴の凍結温度を温度制御下のレーザー捕捉・顕微観測ならびに顕微ラマン分光法により明らかにする

課題 II：レーザー捕捉・顕微分光法（蛍光・ラマン）を駆使し、エアロゾル油滴の過冷却状態における物性を明らかにする

3. 研究の方法

研究代表者らは図2に示した温度制御型（室温 ~ $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）の単一エアロゾル液滴測定チャンバーを開発済みであり、これを用いて単一エアロゾル液滴のレーザー捕捉・顕微分光測定（蛍光・ラマン）を行った。また、申請時には計画の無かった顕微鏡下における偏光ラマン分光を取り入れ、エアロゾル液滴の粘度測定を試みた。更に、ローダミン B（RhB）をプローブとする動的蛍光異方性測定からエアロゾル液滴の液体粘度測定を試みた。測定対象としては水（ H_2O ）の他、バルク系における凍結温度が比較的に高い DMSO（ $f_p = +18.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）、エタノール（ EtOH , $f_p = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）、tert-ブタノール（ $t\text{-BuOH}$, $f_p = +25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）を選定した。

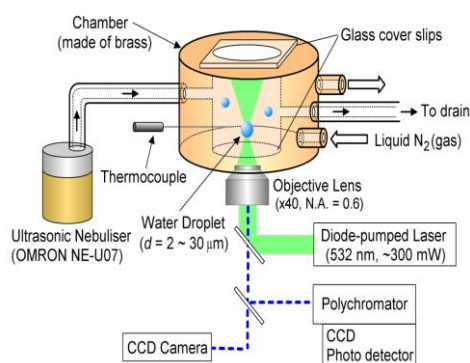


図2. 単一エアロゾル液滴のレーザー捕捉・顕微分光システム

4. 研究成果

(1) 測定システムの改良

エアロゾル液滴の生成には超音波式ネブライザーを用いた。ネブライザーの導入口付近の部品は DMSO 等の有機溶媒に侵食されてしまうため、部品類にポリクロロトリフルオロエチレンをコーティングすることにより耐薬品性を向上させた。これにより、DMSO, EtOH, *t*-BuOH 等を研究対象とすることが可能になった。この改良ネブライザーにガス導入ラインを取り付け、導入ガスに外気を含むことなく試料溶液中を通した窒素ガスのみを用いるようにし、生成・捕捉した試料液滴の蒸発を抑制した。生成させたエアロゾル液滴は、倒立型光学顕微鏡のステージ上に設置された真鍮製観測チャンバー内へ導入される。チャンバー上面および底面には洗浄・親水性処理を施したカバーガラス (50×50mm, 厚さ 0.12~0.17 mm) を貼り、外気と遮断した。底面カバーガラスに試料溶液を綿棒で塗布しておくことにより、落下したエアロゾル液滴により光路が歪むことを防ぐと同時に、チャンバー内蒸気の試料溶液濃度の上昇を図った。さらに、チャンバー内に試料溶液を含ませた脱脂綿を設置し、液滴の蒸発のさらなる抑制を図った。波長 532 nm の連続波 Nd:YVO₄ レーザー光を顕微鏡へ導入し、対物レンズ (40 倍, NA=0.60) を通して観測チャンバー内の底面カバーガラスの上部表面から 200 μm ほど上方へ集光し、集光点で単一エアロゾル液滴を気相中において捕捉した。捕捉する際および捕捉後は、光路上に設置した可変型 ND フィルターを用いて適宜捕捉レーザー光の強度を微調整した。捕捉レーザー光をそのまま励起光源として利用し、捕捉した液滴のラマンおよび偏光ラマンスペクトルを測定した。また、液滴の形状変化を確認するために明視野顕微鏡観察をパソコンに接続した CCD カメラを用いて行った。

(2) DMSO および *t*-BuOH エアロゾル液滴の過冷却相生成

エアロゾル化に用いる 0.1 M クエン酸/*t*-BuOH ブタノール溶液は、バルク溶液において 22.0 °C 付近において凍結が観測された。モル凝固点降下から算出される凝固点は 22.7 °C であり、その値と概ね一致した。一方、エアロゾル化した *t*-BuOH においては、0 °C においても凍結せず、過冷却相を生成した。また、本研究の開始時点においてエアロゾル DMSO ($f_p = +18.5$ °C) 液滴は -20 °C まで凍結しない事が明らかになっていたが、本研究においてエアロゾル DMSO 液滴は -57 °C まで凍結しない事を確認した。エアロゾル水滴の過冷却相生成を含め、空気以外とは物理的接触の無いエアロゾル液滴は一般的に過冷却相を生成し易い事を明らかにした。

(3) エアロゾル液滴粘度の温度および液滴サイズ依存性

① エアロゾル DMSO 液滴粘度の温度 (T) 依存性

レーザー捕捉・顕微偏光ラマン分光法に基づき、単一エアロゾル DMSO 液滴 (直径 = ~10 μm) 粘度を決定した。 $T = 18 \sim 80$ °C の範囲においては、バルク系の DMSO 粘度は温度低下とともに 1.3 cP (80 °C) から 2.0 cP (18 °C) へ増加した。一方、 $T = 20 \sim -18$ °C の温度範囲において、エアロゾル DMSO 液滴粘度は温度低下とともに急激に増大することが示された。このことにより、顕微鏡観察やラマンスペクトルから示唆されているように、18 °C 以下においてエアロゾル DMSO 液滴は過冷却状態となっていることを実験的に証明することができた。また、-18 °C におけるエアロゾル DMSO 液滴の粘度は 4.3 cP となることも明らかにする事ができた。更に興味深い事に、 $T \sim 20$ °C における DMSO 粘度をバルク系とエアロゾル系で比較すると、溶液粘度はエアロゾル化することにより増大することが示唆された。この事を更に明らかにするため、水およびエタノールを対象としてエアロゾル液滴粘度の液滴サイズ依存性測定を行った。

② エアロゾル液滴粘度の液滴サイズ依存性

レーザー捕捉したエアロゾル DMSO 液滴の粘度測定には顕微偏光ラマン測定法を用い、DMSO 分子自身の回転緩和時間から Stokes-Einstein 式により液体粘度を算出した。また、レーザー捕捉したエアロゾル EtOH 液滴の粘度測定には顕微動的蛍光異方性測定法による RhB の回転緩和時間から液体粘度を見積もったところ、液滴サイズの減少とともに液体粘度 (η) が増加することが明らかになった。また、DMSO および EtOH の測定結果は液滴半径 (r) に反比例する事が示された。

二つの界面が曲率を持って接する場合、界面の内外に生じる圧力差はラプラス圧 (ΔP) とよばれ、液滴の表面張力 (σ) を用いて $\Delta P = \sigma/r$ で与えられ、 ΔP は液滴半径に反比例する。エアロゾル液滴粘度の液滴サイズ依存性はラプラス圧によるものであることを結論し

た. 即ち, エアロゾル液滴が小さい程, 液滴の表面張力は大きくなるため, これを反映してラプラス圧が増加することにより液体粘度が増大するものと解釈される. 従って, DMSO および EtOH に限らず, あらゆる液体はエアロゾル化することにより液体粘度が増加するとともに, 液滴半径に反比例して増大することが明らかにすることができた. 研究成果は原著論文として投稿準備中である (A. Miura, R. Nakajima, S. Abe, and N. Kitamura, *J. Phys. Chem. A*).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

- 1) 中島 僚介, 三浦 篤志, 喜多村 晁, 『単一エアロゾル油滴の相転移挙動のレーザー捕捉・顕微分光 (3)』, 日本分析化学会第 67 年会, 東北大学, 2018.9.12 – 2018.9.14
- 2) 安部 彩夏, 三浦 篤志, 喜多村 晁, 『単一エアロゾル水滴粘度のレーザー捕捉・時間分解顕微分光』, 2018 年光化学討論会, 関西学院大学, 2018.9.5 – 2018.9.7
- 3) 中島 僚介, 三浦 篤志, 喜多村 晁, 『単一エアロゾル油滴の相転移挙動のレーザー捕捉・顕微分光 (2)』, 第 78 回分析化学討論会, 山口大学, 2018.5.18 – 2018.5.19
- 4) 中島 僚介, 三浦 篤志, 喜多村 晁, 『単一エアロゾル油滴の相転移挙動のレーザー捕捉・顕微分光』, 日本分析化学会第 66 年会, 東京理科大学, 2017.9.9 – 2017.9.12

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ: <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~bunseki/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者 なし

※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。