

令和 3 年 5 月 9 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02006

研究課題名（和文）ドーナツビーム型エアロゾル粒子捕捉法の雲粒発生機構解明への応用

研究課題名（英文）Raman spectroscopy of single light-absorbing carbonaceous particles levitated in air using an annular laser beam

研究代表者

石坂 昌司 (Ishizaka, Shoji)

広島大学・先進理工系科学研究科（理）・教授

研究者番号：80311520

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：黒色炭素粒子は、温暖化と寒冷化の両方の因子として働くため、気候への影響を正確に見積もることが大変難しい。従来の単一集光レーザービーム型の光ピンセットは、光を吸収するススのような黒色の微粒子を気相中に安定に捕捉できないという課題を有していた。そこで、光の放射圧に代わって、光泳動力でエアロゾルを捕捉するドーナツビーム型のレーザー捕捉法を開発し、黒色炭素粒子を気相中に浮遊させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エアロゾルを足場とした雲粒の発生過程は、気候変動予測における最大の不確定要素である。本研究で開発したドーナツビーム型エアロゾル粒子捕捉法を駆使し、エアロゾル粒子ごとに、大気中でどのように化学反応が進行するか、また、どの湿度で水滴に変化するかを計測することが可能である。将来、雲がどの高度にどのくらいの頻度と寿命で発生するかを正確に予測することができるようになれば、その意義は大変大きい。

研究成果の概要（英文）：Carbonaceous particles are one of the biggest uncertainties in climate modeling. Particularly, the generation mechanism of cloud droplets with soot particles as a scaffold is very complicated, so it is strongly desired to develop a novel experimental approach that can characterize individual soot particles levitated in air. In this study, we constructed a new laser trapping and Raman spectroscopy system capable of trapping single carbonaceous particles in air, in which an annular laser beam was employed as a trapping light source.

研究分野：分析化学

キーワード：界面・微粒子分析 レーザー分光

### 1. 研究開始当初の背景

光ピンセット（レーザー捕捉法）は、レーザー光を対物レンズで集光した際に発生する光の圧力（放射圧）を用いて、微粒子を非接触で捕捉し、3次元的に操作することができる実験手法である。本研究を開始した2018年に、光ピンセットの開発者である Arthur Ashkin 博士は「光ピンセットとその生物学的システムへの応用」の業績によりノーベル物理学賞を授与された。近年、光ピンセットは、溶液中の研究にとどまらず、気相中の微粒子であるエアロゾルの研究に応用される例が増えてきた。大気中には多種多様なエアロゾルが混在しているため、微粒子集合系の平均値解析では、エアロゾルが雲の発生や気候に与える影響を正確に評価することは難しい。したがって、個々のエアロゾルを直接観測可能な分析手法の開発が強く望まれる。しかしながら、従来の光の放射圧を利用した単一集光レーザービーム型の光ピンセットは、水滴のような光吸収を有しない液滴の浮遊には適しているが、「光を吸収する微粒子」や「形状が球形から逸脱した微粒子」を安定に捕捉できないという課題を有していた。これらの問題を克服するために、研究代表者は、光の放射圧に代わって、光泳動力でエアロゾルを捕捉する新規なドーナツビーム型エアロゾルレーザー捕捉法の開発に着手した。

### 2. 研究の目的

化石燃料の不完全燃焼により発生するスス（黒色炭素粒子）は、太陽光を吸収し大気温度を上昇させる（図1）。この黒色炭素粒子の熱源としての働きは、二酸化炭素に次いで地球温暖化への影響が大きいと予想されている。一方、黒色炭素粒子が雲の発生を促すと、太陽光を遮り、大気温度を低下させる。このように黒色炭素粒子は、温暖化と寒冷化の両方の因子として働くため、気候への影響を正確に見積もることが難しい微粒子である。一般に、炭素粒子表面は疎水性であるため、発生した直後のススは雲凝結核として振舞わないが、大気中を輸送される間に活性酸素と反応し、表面が親水化して雲凝結核としての機能を獲得すると考えられている。しかしながら、従来のエアロゾルチャンバーやフローチューブを用いた実験では、微粒子集合系を測定対象としている上に、気相の質量分析が主な計測手法であるため、黒色炭素粒子個々の化学組成を直接計測することが不可能であった。また、個々の黒色炭素微粒子を分析するためには、微粒子をフィルターや固体基板上に捕集する必要があるため、基板そのものが濡れる影響が無視できず、粒子の吸湿性を正しく評価できないことが大きな課題であった。これらの問題を克服するために、研究代表者は、黒色炭素粒子を空気中に浮遊させ、固体基板の濡れ性の影響を完全に排除するとともに、レーザー捕捉した黒色炭素粒子の化学組成をラマンスペクトルで直接検出することを着想した。本研究では、ドーナツビーム型エアロゾルレーザー捕捉法を駆使し、黒色炭素粒子表面の不均一酸化反応がどこまで進行すれば、雲凝結核として振舞うのか？を明らかにすることを目的とした。

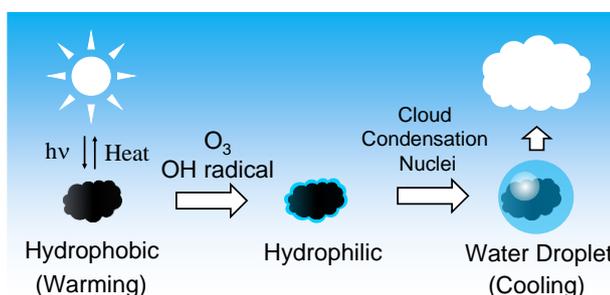


図1 黒色炭素粒子は温暖化と寒冷化の両方の因子

ススのような黒色の微粒子にレーザー光を照射すると、光は吸収され熱が発生する。温度の上昇に伴い気体の運動が激しくなり、微粒子に対して力を及ぼす。この力は光泳動力と呼ばれ、一般に、放射圧に比べ約100倍程度大きな力を生じることが知られている。したがって、集光レーザービーム型の光ピンセットでは、熱の発生に伴い「斥力」が生じ、黒色炭素微粒子を弾き飛ばしてしまうため、気相中で捕捉することができない（図2）。そこで、光を吸収する黒色炭素微粒子をレーザー捕捉する場合には、光で取り囲まれた空間を形成し、その中に微粒子を斥力で閉じ込める。本研究では、黒色炭素粒子を空気中に浮遊させ、ラマンスペクトルを計測することで、スス表面で進行する化学反応の検出を行う。

### 3. 研究の方法

ススのような黒色の微粒子にレーザー光を照射すると、光は吸収され熱が発生する。温度の上昇に伴い気体の運動が激しくなり、微粒子に対して力を及ぼす。この力は光泳動力と呼ばれ、一般に、放射圧に比べ約100倍程度大きな力を生じることが知られている。したがって、集光レーザービーム型の光ピンセットでは、熱の発生に伴い「斥力」が生じ、黒色炭素微粒子を弾き飛ばしてしまうため、気相中で捕捉することができない（図2）。そこで、光を吸収する黒色炭素微粒子をレーザー捕捉する場合には、光で取り囲まれた空間を形成し、その中に微粒子を斥力で閉じ込める。本研究では、黒色炭素粒子を空気中に浮遊させ、ラマンスペクトルを計測することで、スス表面で進行する化学反応の検出を行う。

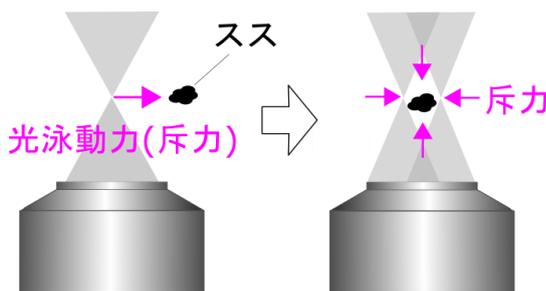


図2 光で取り囲まれた空間を形成し、スス微粒子を光泳動力（斥力）で閉じ込め、気相中に浮遊させる

#### 4. 研究成果

##### (1) 光を吸収するスス粒子のレーザー捕捉と「エイジング」の検出に成功

光の放射圧に代わって、光泳動力でエアロゾルを捕捉するタイプのドーナツビーム型のレーザー捕捉光学系を構築し、スス粒を気相中に浮遊させることに成功した (図 3)。オゾンをチャンバー内に導入すると、粒子サイズが減少し、カルボニル基 (親水基) の C=O 伸縮振動のラマン散乱ピークが観測されることを見出した。[M. Uraoka, K. Maegawa, and S. Ishizaka, *Anal. Chem.*, **89**, 12866-12871 (2017)]

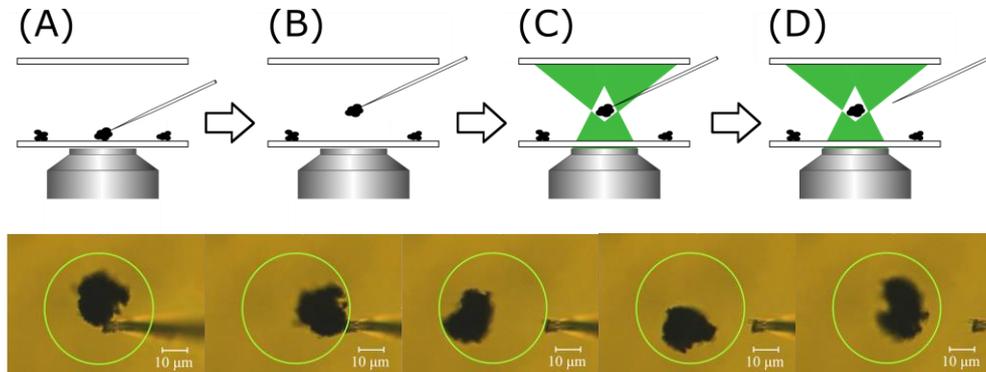


図 3 ドーナツビームを用いてスス粒子を気相中においてレーザー捕捉

##### (2) 非球形の固体微結晶を足場とした「雲粒の発生」に成功

これまで、固体の微結晶は形状の対称性が低く、光の放射圧のバランスを保てないため、気相中においてレーザー捕捉することができなかった。研究代表者は、複数の溶質を段階的に結晶化させることで、固体微結晶を気相中に浮遊させることができることを見出した。光ピンセットを用いて海水由来のエアロゾル (塩化ナトリウムと硝酸ナトリウムの混合物) を気相中に浮遊させたまま雲粒を発生させることに世界で初めて成功した (図 4)。[S. Ishizaka et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 86-91 (2020)]

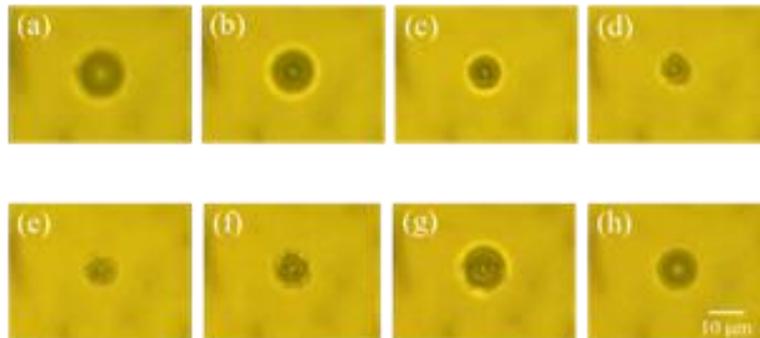


図 4 レーザー捕捉法を駆使し単一海塩粒子を気相中に浮遊させ風解・潮解を顕微鏡下で観測

気候変動は世界の研究者が取り組むべき重要な研究課題である。飛躍的なコンピューターの性能向上により、地球規模の気候シミュレーションの精度も向上してきた。しかしながら、エアロゾルと雲の相互作用は、今日の気候変動予測における最大の不確定要素となっている。光ピンセットは、エアロゾルを空中の一点に非接触で保持することができ、ラマン分光法、蛍光分光法、準弾性レーザー散乱法、キャビティリングダウン分光法などの様々な計測法と組み合わせることが可能である。光ピンセットを駆使して、エアロゾル微粒子ごとに、大気中においてどのような化学反応が進行し、また、どの湿度で水滴に変化するのかを分析することで、エアロゾルを足場とした雲粒の発生過程を気候変動予測の計算に組み込むための基礎的なデータを蓄積することができる。したがって、光ピンセットは、エアロゾル個々の物理・化学的な性質を計測する手法として今後の発展が大いに期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 HIEP Dang Huy, TANAKA Yuta, MATSUBARA Hiroki, ISHIZAKA Shoji	4. 巻 36
2. 論文標題 Fabrication of Paper-based Microfluidic Devices Using a Laser Beam Scanning Technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 1275 ~ 1278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.20P196	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 田中悠太、小白由衣、石坂昌司	4. 巻 69
2. 論文標題 ダブルビーム型レーザー捕捉法を用いた気相中における水滴の光マニピュレーション	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 分析化学	6. 最初と最後の頁 737-740
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishizaka Shoji, Guo Fangqin, Tian Xiaomeng, Seng Samantha, Tobon Yeny A., Sobanska Sophie	4. 巻 93
2. 論文標題 In Situ Observation of Efflorescence and Deliquescence Phase Transitions of Single NaCl and NaNO <sub>3</sub> Mixture Particles in Air Using a Laser Trapping Technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 86 ~ 91
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190285	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 3件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Luong Quy Dat, Shoji Ishizaka
2. 発表標題 Laser-induced crystallization of amino acids at the chiral ionic liquid/water interface
3. 学会等名 The 17th Nano Bio Info Chemistry Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石坂昌司
2. 発表標題 光圧を用いた単一エアロゾル液滴反応場の構築と分析
3. 学会等名 第80回分析化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石坂昌司
2. 発表標題 光ピンセットを用いたエアロゾル研究
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中 悠太，石坂昌司
2. 発表標題 ダブルビームレーザー捕捉法を用いたエアロゾル水滴の蒸気圧に関する研究
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山口敏男，中里駿太郎，秦 菜月，松尾俊一郎，吉田亨次，栗崎 敏，石坂昌司，尾原幸治
2. 発表標題 ラマン散乱およびX線回折法による空気中の単一電解質水溶液液滴の構造と性質
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉川皓斗, 石坂昌司
2. 発表標題 気相中における単一ス粒子のレーザー捕捉
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加藤圭悟, 石坂昌司, 松原弘樹
2. 発表標題 陽イオン界面活性剤 - 長鎖アルコール混合凝縮膜によるW/Oエマルションの安定化
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 完田一樹, 石坂昌司, 松原弘樹
2. 発表標題 界面吸着膜の相転移を応用したピッカリングエマルションの解乳化
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹内優稀, 石坂昌司, 鳥本 司, 亀山達矢
2. 発表標題 レーザー捕捉と蛍光相関分光法を用いた過飽和水滴の粘度に関する研究
3. 学会等名 2020年光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松尾俊一郎, 中里駿太郎, 秦 菜月, 山口敏男, 吉田亨次, 栗崎 敏, 石坂昌司, 尾原幸治
2. 発表標題 超音波浮揚法を用いた硫酸マグネシウム水溶液液滴のラマン散乱とX線回折
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shoji Ishizaka
2. 発表標題 Laser Trapping and Spectroscopy of Single Water Droplets in Air
3. 学会等名 The 3rd International Conference on Chemical Sciences 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石坂 昌司、大倉華奈
2. 発表標題 レーザー捕捉・顕微ラマン分光法を用いた単一エアロゾル分析
3. 学会等名 日本分析化学会 第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石坂昌司、川辺貴之
2. 発表標題 レーザー捕捉法と蛍光相関分光法を駆使した単一エアロゾル液滴の新規粘度計測法の開発
3. 学会等名 第36回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中悠太、石坂昌司
2. 発表標題 ダブルビームレーザー捕捉法を用いたエアロゾル液滴の融合に関する研究
3. 学会等名 日本分析化学会 第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 近末幸希、石坂昌司
2. 発表標題 レーザー捕捉した単一微粒子の位置揺らぎ計測
3. 学会等名 日本分析化学会 第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuta Tanaka, Shoji Ishizaka
2. 発表標題 Fusion of aerosol droplets using double beam laser trapping method
3. 学会等名 The International Symposium on Plasmonics and Nano-photonics (iSPN2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 悠太、石坂 昌司
2. 発表標題 ダブルビームを用いた気相中での2つの液滴の同時捕捉に関する研究
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 近未 幸希、中川 真秀、石坂 昌司
2. 発表標題 サブマイクロメートルサイズの単一エアロゾル粒子のレーザー捕捉に関する研究
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	中川 真秀  (Nakagawa Maho)  (70814903)	広島大学・理学研究科・助教   (15401)	削除：2018年12月6日

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
フランス	CNRS	Lille University	