

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410144

研究課題名(和文) レーザー捕捉・顕微分光法の降雨発生機構解明への応用

研究課題名(英文) Laser trapping and spectroscopy of single water droplets as a model reaction system of cloud droplets in the atmosphere

研究代表者

石坂 昌司 (Ishizaka, Shoji)

広島大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80311520

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：エアロゾルと雲の影響は気候変動予測における最大の不確定要素の一つである。大気中の雲粒の関わる物理化学現象を理解するためには、気相中に水滴を浮遊させたまま、その物性を計測することが必要不可欠である。本研究課題では、相対湿度を制御可能な反応チャンバーを開発し、レーザー捕捉法を用いて単一微小水滴を気相中に非接触で静止させ、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で再現するとともに、水滴個々の化学組成、サイズ、温度を計測する手法を確立した。

研究成果の概要(英文)：Micrometer-sized water droplets are very important as a model reaction system of cloud droplets. There are many unsolved issues related to the nucleation and growth of cloud droplets in the atmosphere. Therefore, significant uncertainties are associated with the representation of clouds, and in the resulting cloud responses to climate change. In order to investigate the physical and chemical properties of single water droplets in air as a function of the droplet size or solute concentration, laser trapping experiments were conducted under controlled humidity conditions. In this study, we developed a trapping chamber equipped with a relative humidity controller and demonstrated the reversible control of the equilibrium size of a single droplet levitated in air through a change in relative humidity. Furthermore, chemical composition, diameter and temperature of individual water droplets were successfully determined by means of Raman spectroscopy.

研究分野：分析化学、光化学

キーワード：レーザー捕捉法 顕微ラマン分光法 エアロゾル

1. 研究開始当初の背景

レーザー捕捉法は単一微粒子を非接触で保持・操作することが可能であるため、溶液中のコロイド粒子を対象とした研究に広く応用されてきた。しかしながら、気相中の微粒子系であるエアロゾルへの応用は、未だ発展途上の段階であった。空気中においてマイクロメートルサイズの微小な水滴一粒をレーザー光で捕捉する場合、最大の実験上の困難は、水滴が容易に蒸発してしまうことである。このエアロゾル水滴の取り扱いの難しさのため、1975年にA. Ashkinが気相中において初めて単一水滴のレーザー捕捉に成功して以来、世界で数グループが成功しているのみであった。我々は、倒立型光学顕微鏡のステージ上に、温度と湿度を制御した反応チャンバーを設置し、水滴の下方からレーザー光を集光し、水滴に働く重力と光の放射圧のバランスを取ることで(図1)、直径2~30 μm程度の微小水滴を重力に逆らって気相中に浮遊させ静止させることに成功した(図2)。

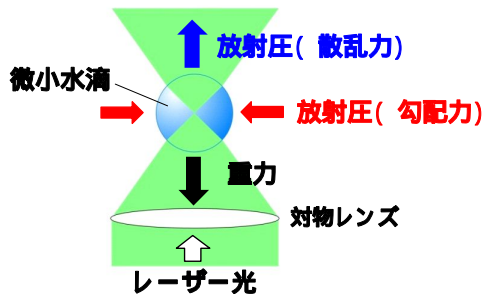


図1 空気中の単一微小水滴のレーザー捕捉

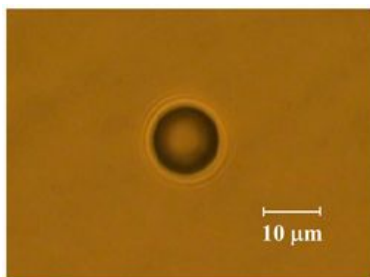


図2 空気中において捕捉された水滴の顕微鏡画像

本実験装置で捕捉可能な水滴の大きさが自然界の雲粒の平均的な大きさ(直径~10 μm)に相当することから、光学顕微鏡下において大気上空の環境を再現し、雲のモデル実験系を構築することを着想した。

2. 研究の目的

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は極めて難しく、エアロゾルと雲の影響は気候変動予測における最大の不確定要素と考えられている。大気中に浮遊する雲粒は、固体表面と接触していないため、過冷却や過飽和といった熱力学的準安定状態において化学反応や

相転移が進行する特徴を有している。つまり、雲のモデル実験は、ピーカーやフラスコなどの容器を用いた実験では再現することが難しい。雲粒の関わる物理・化学現象を本質的に理解するためには、気相中に水滴を非接触で静止させ、浮遊させたまま、その物性や化学組成を計測することが必要不可欠である。本研究課題は、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で人工的に再現し、降雨発生機構の詳細なメカニズムの解明を目指すものである。

3. 研究の方法

(1)レーザー捕捉・顕微分光に用いる温度・湿度制御可能な反応チャンバーを開発する。光学顕微鏡下において単一微小水滴を気相中に非接触で保持し、雲粒の発生・成長・消滅に関わる水滴の相転移を人工的に再現し観測するとともに、ラマン分光計測を行う。この実験装置を用いて、以下の項目に関する研究を行う。

(2)「雲の発生」気相中における光誘起微小水滴発生機構の解明

水蒸気が水滴へと相転移する為には、足場となる凝結核が必須である。これまで、自然界における主要な雲凝結核は、大気中に浮遊している吸湿性固体微粒子であると考えられてきたが、近年、吸湿性固体微粒子以外にも、光化学反応によって生成した様々な化学種が、雲凝結核としての役割を担っている可能性が指摘されている(図3)。しかしながら、その詳細な水滴発生機構は未だ解明されていない。本研究では、光照射により空気から微小水滴が発生する詳細な機構の解明を目指す。

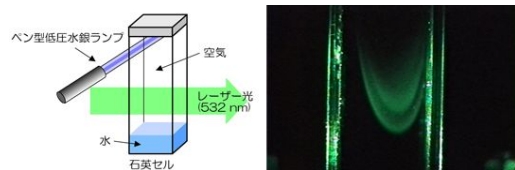


図3 紫外線照射による空気からの微小水滴群の発生

(3)「雲の成長」水滴凝結成長過程における適応係数の解明

雲粒の成長過程を数学的に記述する為には、気相から水滴表面に衝突した水分子(水蒸気)が水滴に取り込まれる割合「適応係数()」を定義する必要がある。これまで水滴の集合系や落下液滴を対象とした実験手法を用いて研究がなされてきたが(図4)、適応係数の文献値は、 $\alpha = 0.004 \sim 1$ までのデータの幅がある。本研究では、レーザー捕捉法を用いて単一水滴を気相中に静止させ水分子の水滴への適応係数を厳密に決定する。

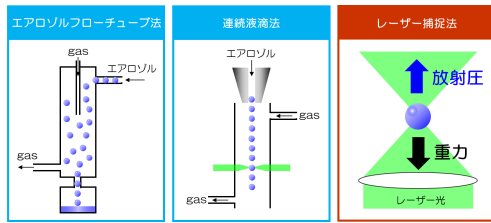


図4 液滴界面物質移動過程への実験的アプローチ

(4)「雲の消滅」過冷却微小水滴の凝固温度の溶質濃度・水滴サイズ依存性の解明
 雲中で過冷却水滴が凝固すると、氷晶は周囲の水滴から水分を奪い成長し、重力による落下と融解を経て雨となる(図5)。したがって、過冷却水滴の凝固温度を明らかにすることは、降水機構の重要な素過程の理解につながる。しかしながら、過冷却水滴は、固体表面に接すると直ちに凍ってしまうため安定に保持することが極めて難しく、凝固機構の詳細は未だ明らかになっていない。レーザー捕捉法を用いて、水滴を気相中に非接触で保持し、熱力学的に準安定な過冷却微小水滴の物性ならびに相転移温度の水滴サイズ・溶質濃度依存性を解明する。

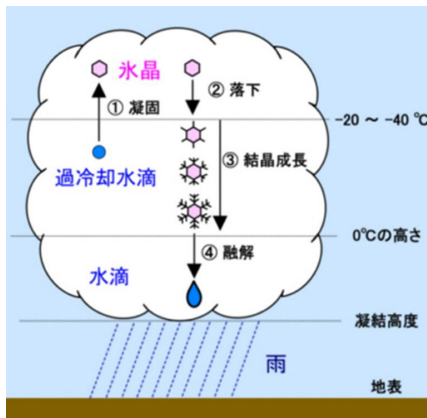


図5 降雨・降雪のメカニズム

4. 研究成果

(1) 気相中に存在する微小水滴は、取り巻く空気湿度を鋭敏に反映し、速やかに蒸発または凝縮するため、水滴に含まれる溶質濃度は、発生に用いた母液の濃度とは必ずしも一致しない。したがって、エアロゾル水滴の物理化学現象の溶質濃度依存性を議論するためには、レーザー捕捉した水滴個々にその化学組成を計測することが必要不可欠である。平成25年度は、自然界の雲に含まれる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、エアロゾル水滴に含まれる硫酸アンモニウムを定量する手法を確立した。超音波式ネブライザーを用いて、硫酸アンモニウムを含む微小水滴群を、湿度を一定に保ったチャンバー内に噴霧し、ミクロな水滴一粒を気相中においてレーザー捕捉した(図6)。水滴のラマンスペクトルから見

積もったエアロゾル水滴個々の硫酸アンモニウム濃度は、発生に用いた母液濃度に依存せず、ほぼ一定になることを世界で初めて実験的に示すことに成功した。

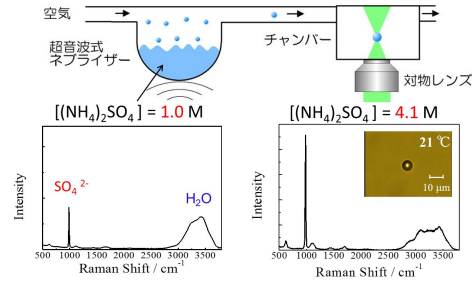


図6 単一エアロゾル水滴のラマンスペクトルによる硫酸アンモニウム濃度の決定

平成26年度は、相対湿度の制御法の確立に取り組んだ。チャンバー内の相対湿度を10~100%の範囲で任意に制御可能なエアロゾル水滴のレーザー捕捉・顕微分光システムを構築した(図7)。

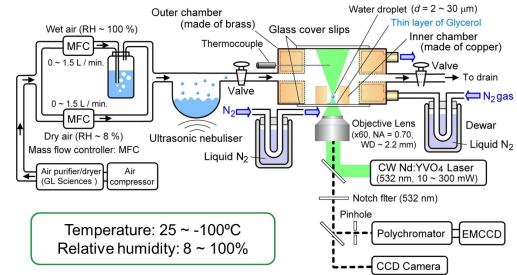


図7 温度と湿度を制御可能なレーザー捕捉顕微分光システム

マスフローコントローラーを用いて湿潤空気と乾燥空気を混合し反応チャンバー内に導入することにより、硫酸アンモニウムを含む単一微小水滴を気相中に非接触で浮遊させたまま、その溶質濃度を可逆に変化させることに成功した(図8)。また、レーザー捕捉した水滴のラマンスペクトルから、水滴の平衡サイズと硫酸アンモニウム濃度を見積もり、水滴の蒸発と凝縮に伴い水滴平衡サイズが変化しても、水滴中に含まれる硫酸アンモニウムの物質量は常に一定であることを実験的に示した。

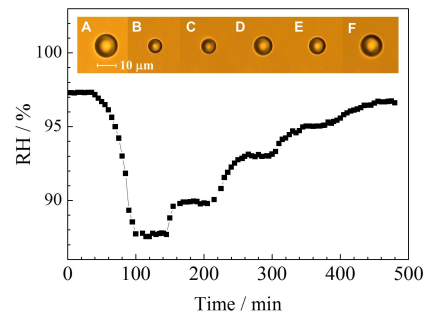


図8 相対湿度の制御下におけるエアロゾル水滴の平衡直径の変化

最終年度である平成27年度は、気相中において捕捉した微小水滴のレーザー光照射に伴う温度上昇を精密に計測した。これまで光学顕微鏡下での温度の見積りに関しては、様々な実験的手法で計測がなされてきたが、エアロゾル水滴を対象とした実験においては、理論計算値と実験値は必ずしも一致しておらず、更なる検証が必要であった。我々は、気相中においてレーザー捕捉した微小水滴に、熱源として近赤外レーザー光を照射し、水滴の温度を制御する実験を行った(図9)。微小水滴の平衡直径の変化から見積もった温度上昇の実験値と、水の吸収係数から見積もられる理論計算値が良く一致することを世界で初めて示すことに成功した。マイクロメートルサイズの微小水滴は、容易に蒸発してしまうため取扱いの難しい測定対象であるが、この実験的な困難を逆手にとって、光学顕微鏡下における極めて高感度な温度計測が実現された。尚、本研究成果は、Analytical Sciences 誌 2016年4月号において注目論文に選定された。

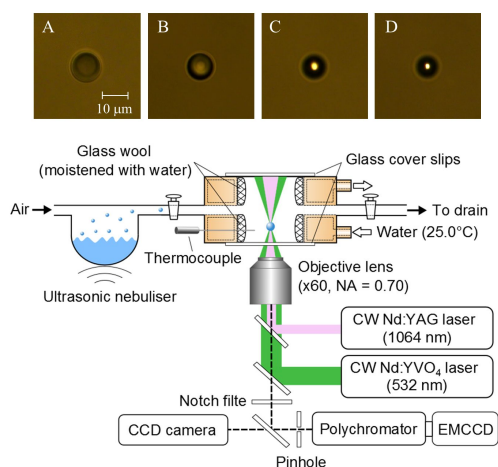


図9 赤外レーザー光照射による水滴の温度上昇

(2)「雲の発生」気相中における光誘起微小水滴発生機構の解明に関しては、相対湿度を制御した反応チャンバー内に紫外光を照射し、湿潤空気から微小水滴群を発生させ、その一粒を気相中においてレーザー捕捉し、そのラマンスペクトルを計測することに成功した。光誘起微小水滴発生における凝結核化学種はギ酸であることが示唆された。

(3)「雲の成長」水滴凝結成長過程における適応係数の解明に関しては、硫酸アンモニウムを含む単一微小水滴を気相中に非接触で捕捉するとともに、赤外レーザー光(1064 nm)のON/OFFに伴う、水滴直径の可逆な変化を観測することに成功した。赤外レーザーの照射を止めてから水滴が元の平衡直径へと回復する過程を速度論的に解析し、水分子(水蒸気)の水滴への適応係数()は1に近い値であることが示唆された。

(4)「雲の消滅」過冷却微小水滴の凝固温度の溶質濃度・水滴サイズ依存性の解明に関しては、レーザー捕捉法を用いて気相中に過冷却水滴を非接触で保持し、その凝固を誘起することに成功した。実験の再現性と凝固温度の確度を向上させる為、冷却チャンバーの改良を行った。白金抵抗体と熱電対の2つの温度センサーを用いて、チャンバー内の温度勾配を直接計測できるように改良した。過冷却水滴の凝固温度の硫酸アンモニウム濃度依存性と硝酸ナトリウム濃度依存性が異なる傾向を示すことが示唆された。

(5) マイクロメートルサイズのエアロゾル水滴は、自然界における雲粒のモデル反応系として大変重要である。本研究課題で確立した、気相中の微小水滴を対象としたレーザー捕捉法の要素技術を駆使して、今後は光化学反応を含むより複雑な大気化学反応を取り入れた、雲粒の発生や成長に関するモデル実験へと研究を展開する予定である。

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 5 件)

1. S. Ishizaka, J. Ma, T. Fujiwara, K. Yamauchi, N. Kitamura, Near-infrared Laser-induced Temperature Elevation in Optically-trapped Aqueous Droplets in Air, *Anal. Sci.*, 査読有, 32(4), 2016, 425-430. DOI:10.2116/analsci.32.425
2. S. Ishizaka, K. Yamauchi, and N. Kitamura, Reversible Control of the Equilibrium Size of a Single Aerosol Droplet by Change in Relative Humidity, *Anal. Sci.*, 査読有, 30(11), 2014, 1075-1079. DOI: 10.2116/analsci.30.1075
3. S. Ishizaka, K. Yamauchi, and N. Kitamura, *In situ* Quantification of Ammonium Sulfate in Single Aerosol Droplets by Means of Laser Trapping and Raman Spectroscopy, *Anal. Sci.*, 査読有, 29(12), 2013, 1223-1226. DOI: 10.2116/analsci.29.1223
4. S. Ishizaka, K. Yamauchi, and N. Kitamura, Laser Trapping and Raman Spectroscopy of Single Aerosol Water Droplets, *分析化学*, 査読有, 62(5), 2013, 361-367. DOI:10.2116/bunsekikagaku.62.361
5. 石坂昌司, レーザー捕捉・顕微分光法のエアロゾル微粒子系への応用, *化学工学*, 査読無, 77(8), 2013, 573-575.

[学会発表](計 41 件)

1. S. Ishizaka, A. Oomae, and T. Fujiwara, Laser trapping and spectroscopy of single supercooled water droplets in air, *PACIFICHEM* 2015, 15-20 Dec 2015, Honolulu, Hawaii, USA

2. 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, 15-20 Dec 2015, Honolulu, Hawaii, USA
3. M. Uraoka, T. Fujiwara, and S. Ishizaka, Laser trapping of black carbon particles in air with a single focused laser beam, PACIFICHEM 2015, 15-20 Dec 2015, Honolulu, Hawaii, USA
4. 石坂昌司, 光ピンセットで雲をつかむ計測法の開発と応用, 日本分析化学会中国四国支部周南地区講演会, 2015年12月11日, 東ソークラブ大会議室, 周南
5. F. Guo, S. Ishizaka, and T. Fujiwara, Characterization of hygroscopic properties of single aerosol particles using a laser trapping technique, The 12th Nano Bio Info Chemistry Symposium, 5 Dec 2015, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Japan
6. 石坂昌司, 光ピンセットを用いた単一エアロゾル液滴の化学, 第38回溶液化学シンポジウム, 2015年10月22日, 高知市文化プラザかるぼーと, 高知
7. 石坂昌司, 気相中の単一微粒子を対象としたレーザー捕捉法の開発と応用, 日本分析化学会第64年会, 2015年9月9日, 九州大学伊都キャンパス, 福岡
8. 浦岡 将, 石坂昌司, 藤原照文, 気相中におけるカーボンブラックのレーザー捕捉, 日本分析化学会第64年会, 2015年9月9日, 九州大学伊都キャンパス, 福岡
9. 石川朋己, 石坂昌司, 藤原照文, Laser trapping and fluorescence correlation spectroscopy for the study on viscosity of single supercooled water droplet in air, 第21回中国四国支部分析化学若手セミナー, 2015年7月19日, UA ゼンセン中央教育センター友愛の丘, 岡山
10. 浦岡 将, 石坂昌司, 藤原照文, 気相中におけるカーボンブラックのレーザー捕捉, 21回中国四国支部分析化学若手セミナー, 2015年7月19日, UA ゼンセン中央教育センター友愛の丘, 岡山
11. 新田真司, 石坂昌司, 藤原照文, 原子間力顕微鏡(AFM)の微小水滴系への応用, 第21回中国四国支部分析化学若手セミナー, 2015年7月19日, UA ゼンセン中央教育センター友愛の丘, 岡山
12. 溝口智穂, 石坂昌司, 藤原照文, 単一エアロゾル微小水滴のレーザー捕捉法とラマンスペクトル測定, 第21回中国四国支部分析化学若手セミナー, 2015年7月19日, UA ゼンセン中央教育センター友愛の丘, 岡山
13. 山本千尋, 石坂昌司, 藤原照文, イオン液体/水二相系の相分離現象の温度依存性, 第21回中国四国支部分析化学若手セミナー, 2015年7月19日, UA ゼンセン中央教育センター友愛の丘, 岡山
14. 石坂昌司, 片山慶一, 肖 芳, 大前温子, 藤原照文, レーザー捕捉・顕微分光法のエアロゾル微粒子系への応用, 第75回分析化学討論会, 2015年5月23日, 山梨大学甲府キャンパス, 甲府
15. 石川朋己, 石坂昌司, 藤原照文, 過冷却微小水滴の粘度の温度依存性に関する研究(2), 第75回分析化学討論会, 2015年5月23日, 山梨大学甲府キャンパス, 甲府
16. F. Xiao, S. Ishizaka, T. Fujiwara, A study on the condensation growth processes of single aerosol droplets by means of a laser trapping technique, The 11th Nano Bio Info Chemistry Symposium, 13 Dec 2014, Higashi-Hiroshima, Japan
17. S. Ishizaka, Laser trapping and spectroscopy of single supercooled water droplets in air, 8th Asian Photochemistry Conference, 10-13 Nov 2014, Thiruvananthapuram, Kerala, India
18. T. Ishikawa, T. Fujiwara, S. Ishizaka, Fluorescence correlation spectroscopy of single water droplets in air, 8th Asian Photochemistry Conference, 10-13 Nov 2014, Thiruvananthapuram, Kerala, India
19. 石川朋己, 石坂昌司, 藤原照文, 過冷却微小水滴の粘度の温度依存性に関する研究, 2014年光化学討論会, 2014年10月11-13日, 北海道大学, 札幌
20. 大前温子, 石坂昌司, 藤原照文, レーザー捕捉・顕微ラマン分光法を用いた硫酸アンモニウムを含む過冷却微小水滴の凍結に関する研究, 2014年光化学討論会, 2014年10月11日(土), 北海道大学, 札幌
21. F. Xiao, S. Ishizaka, T. Fujiwara, A study on the condensation growth processes of single aerosol droplets by means of a laser trapping technique, 2014年光化学討論会, 2014年10月11日(土), 北海道大学, 札幌
22. 石川朋己, 石坂昌司, 藤原照文, 過冷却微小水滴の粘度の温度依存性に関する研究, 日本分析化学会 第63年会, 2014年9月17日(水), 広島大学東広島キャンパス, 東広島
23. 片山慶一, 石坂昌司, 藤原照文, 気相中における光誘起微小水滴発生機構に関する検討(4), 日本分析化学会 第63年会, 2014年9月17日(水), 広島大学東広島キャンパス, 東広島
24. 大前温子, 石坂昌司, 藤原照文, レーザー捕捉・顕微ラマン分光法を用いた硫酸アンモニウムを含む過冷却微小水滴の凍結に関する研究, 日本分析化学会 第63年会, 2014年9月17日(水), 広島大学東広島キャンパス, 東広島
25. 肖 芳, 石坂昌司, 藤原照文, A study on

- the condensation growth process of single aerosol droplets by means of a laser trapping technique, 日本分析化学会 第 63 年会, 2014 年 9 月 17 日 (水), 広島大学東広島キャンパス, 東広島
26. T. Ishikawa, S. Ishizaka, T. Fujiwara, Fluorescence correlation spectroscopy of single water droplets in the air, RSC Tokyo International Conference 2014, 4-5 Sep 2014, Makuhari-Messe, Chiba, Japan
27. 石川朋己, 石坂昌司, 藤原照文, 単一エアロゾル水滴系への蛍光相関分光法の適応, 第 74 回分析化学討論会 (福島), 2014 年 5 月 24 日 (土), 日大工学部, 郡山
28. S. Ishizaka, Laser trapping and spectroscopy of single supercooled water droplets in air, Hiroshima Symposium on Future Science (Hi-SFs) 2014, 4 Mar 2014, Hiroshima University, Japan
29. 石坂昌司, レーザー捕捉法を用いた単一微小水滴の化学, 結晶表面・界面での成長カイネティクスの理論とその場観察, 2014 年 1 月 14 日, 北海道大学低温科学研究所, 札幌
30. 片山慶一, 石坂昌司, 藤原照文, 光誘起微小水滴のレーザー捕捉・顕微ラマン分光, 2013 年日本化学会中国四国支部大会, 2013 年 11 月 17 日 (日), 広島大学, 東広島
31. 石川朋己, 石坂昌司, 藤原照文, 蛍光相関分光法を用いたエアロゾル微小水滴の粘度計測, 2013 年日本化学会中国四国支部大会, 2013 年 11 月 17 日 (日), 広島大学, 東広島
32. K. Katayama, S. Ishizaka, T. Fujiwara, A laser trapping and Raman spectroscopy study on photoinduced water droplets formation in the air, RSC Tokyo International Conference 2013, 5-6 Sep 2013, Makuhari-Messe, Chiba, Japan
33. T. Ishikawa, S. Ishizaka, T. Fujiwara, Photochemical properties of fluorescent carbon nanodots derived from candle soot, RSC Tokyo International Conference 2013, 5-6 Sep 2013, Makuhari-Messe, Chiba, Japan
34. 石坂昌司, 山内邦裕, 藤原照文, 喜多村昇, レーザー捕捉・顕微ラマン分光法を用いた過冷却微小水滴の凝固点に関する研究, 2013 年光化学討論会, 2013 年 9 月 11 日 (水) 愛媛大学, 松山
35. 石川朋己, 石坂昌司, 藤原照文, ロウソクのススを原料として調整した蛍光性炭素ナノ粒子の光化学物性, 2013 年光化学討論会, 2013 年 9 月 12 日 (木), 愛媛大学, 松山
36. 片山慶一, 石坂昌司, 藤原照文, レーザー捕捉・顕微ラマン分光法を用いた気相中における光誘起微小水滴発生機構に関する検討, 2013 年光化学討論会, 2013 年 9 月 13 日 (金), 愛媛大学, 松山
37. J. Ma, S. Ishizaka, T. Fujiwara, A laser trapping-spectroscopy study on mass transfer processes across a single micro-droplet/air interface, 33rd International Conference on Solution Chemistry, 9 Jul 2013, Kyoto Terrsa, Kyoto, Japan
38. 石川朋己, 石坂昌司, 藤原照文, ロウソクのススを原料とした蛍光性炭素ナノ粒子の光化学物性, 第 73 回分析化学討論会, 2013 年 5 月 19 日 (日), 北海道大学函館キャンパス, 函館
39. 石坂昌司, 山内邦裕, 喜多村昇, 藤原照文, 気相中における過冷却水滴のレーザー捕捉・顕微ラマン分光 (3), 第 73 回分析化学討論会, 2013 年 5 月 18 日 (土), 北海道大学函館キャンパス, 函館
40. 馬 姜, 石坂昌司, 藤原照文, 気相 / エアロゾル液滴界面における物質移動過程の速度論的解析 (2), 第 73 回分析化学討論会, 2013 年 5 月 18 日 (土), 北海道大学函館キャンパス, 函館
41. 片山慶一, 石坂昌司, 藤原照文, 気相中における光誘起微小水滴発生機構に関する検討 (3), 第 73 回分析化学討論会, 2013 年 5 月 18 日 (土), 北海道大学函館キャンパス, 函館

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石坂 昌司 (ISHIZAKA SHOJI)

広島大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 80311520