

平成22年6月7日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19340112

研究課題名（和文） 光トラップが開く氷晶の物理学

研究課題名（英文） Study of water solidification using optical trap

研究代表者

立川 真樹（TACHIKAWA MAKI）

明治大学・理工学部・教授

研究者番号：60201612

研究成果の概要（和文）：

本研究の目的は、光の放射圧によって微粒子を空間捕捉する光トラップ技術を用いて水滴や氷の微結晶を空中に静止させ、その相転移や結晶の成長過程をその場観測する実験手法を提供することである。特に、過冷却水滴は固体表面との接触により瞬時に凍結してしまうため、安定に保持することが難しい。我々は光トラップにより過冷却水滴を空中に捕捉し、ミー散乱やラマン散乱光の解析から、その凍結過程における過渡的な形態変化や過冷却状態での分子構造を明らかにした。並行して、対流を併用した新たな光トラップ法を開発し、その安定性を検証した。

研究成果の概要（英文）：

Optical trapping, a technique of particle levitation using radiation pressure forces, was applied to suspend water droplets and ice crystals in air, and their phase transitions or growth processes were observed. Levitation allows supercooled water to crystallize in a well-controlled situation avoiding the effect of contact to solid surfaces. Morphology change of a water droplet induced by the solidification was detected from its Mie scattering pattern of the trapping laser beams. Raman spectra show that the local structure of the molecular network critically depends on the temperature under supercooled conditions. We also developed a quite stable optical trap assisted by an upward air current.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2008年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・原子/分子/量子エレクトロニクス

キーワード：光トラップ， 過冷却水滴， 結晶成長， ミー散乱， ラマン散乱

1. 研究開始当初の背景

雪の結晶のバリエティ豊かな形状とその美しい対称性は、見るものすべてを魅了する。しかし、その様々な形態の発生機構については未だに謎が多い。また、雲の中では微小な氷晶と水滴が混在しているが、これらの衝突や物質輸送などの相互作用はほとんど未解明である。こうした例に見るように、気相中での氷晶の発生・成長は身近な物理現象であるにもかかわらず、意外にもその詳細は明らかにされていない。

従来の研究の最大の難点は、空中での微小水滴や氷晶の挙動を実験室で再現する手段が欠如していたことである。例えば雪の形態観測では、細毛やガラス基板上に付着した結晶を対象としており、固体壁面の影響が排除できない。自然界のように気相に囲まれた状態で結晶を成長させるためには、非接触で浮遊させる技術が不可欠である。また、空中で氷結晶が発生する過程においては、まず過冷却水滴が凍結し、周囲の水蒸気を凝集しながら成長していく。過冷却の水滴は固体表面に触れるとたちまち凍結してしまうため、非接触で保持しない限り、その相転移過程を詳細に調べることが難しい。

空中浮遊を用いた氷晶物理学は最近になりその機運が高まりつつあり、イオントラップによる研究が発表されている。また、水の反磁性を利用して水滴を磁気浮上させることができることが示され、世界的に注目を集めた。本研究は、新たに光トラップを手段として、水滴や氷晶の物性を解明しようとするものである。

2. 研究の目的

本研究では、光の放射圧によって微粒子を空間捕捉する光トラップ技術を用いて水滴や氷の微結晶を空中に静止させ、相転移や成長過程をその場観測する新しい実験手法を提供する。これにより、従来不可能であった過渡現象の観測や多体問題の実験室シミュレーションを実現する。さらに光トラップの高速変調性や空間操作性を生かし、結晶成長のプロセスそのものを積極的に制御する可能性を探る。

今回は、光トラップによる浮遊技術が真価を発揮する観測対象として、過冷却状態の水滴とその凍結過程に焦点を絞る。具体的な研究内容は以下のとおりである。

(1) 凍結のダイナミクス

捕捉された過冷却水滴が凍結し雪結晶へと成長していく一連の過程を、トラップ光の散乱パターンと顕微画像から観測する実時

間観測法を確立する。特に、過渡的な凍結過程を時間分解能よく追跡し、反応時定数や球形の水滴に生じる形態変化を明らかにする。

(2) 過冷却水の物性の解明

液体状態の水は、局所的に水素結合によるクラスターやネットワークを形成している可能性があり、特に過冷却度が高い状態ではその比率が高くなると考えられる。空間捕捉した水滴を対象にして、自発的核形成の前段階での水の分子間構造を明らかにする。

(3) 光による凍結過程の制御

過冷却は熱力学的に不安定な状態で、ゆらぎにより臨界径をこえる結晶核が発生すると、一気にそのまわりで結晶化が進行する。衝撃による結晶化の機構は十分に解明されていないが、弾性波や変形に伴う局所的な密度変化が臨界核の発生頻度を上げ、相転移を誘発している可能性がある。そこで、光の放射圧を周期的に変調して過冷却水滴の振動モードを共鳴的に励起し、結晶化を誘発することを試みる。また、別々のトラップで捕捉した2つの水滴を加速して衝突させ、凍結させることもできるかもしれない。

3. 研究の方法

実験に用いる光トラップのジオメトリーを図1に示す。レーザー光が物体に及ぼす放射圧には、光強度の強い方に向けて働く勾配力と、光の進む向きに働く散乱力がある。1970年にAshkinにより考案されたこのトラップでは、レンズで集光された2本のレーザー光を互いに対向させて水平方向に照射する。このときお互いの焦点が手前にずれるようにしておく、光軸に垂直な面内では勾配力が、光軸方向には散乱力が復元力となり（2つの光の焦点がずれているためどちらにずれてもより強く押し返されることに注意）、微粒子は中心付近に捕捉される。また、対向するレーザー光のパワーバランスを変化させることで、容易に光軸方向の輸送が可能になる。このトラップ法の場合、トラップ点がレンズから遠距離にとれることが重要である。勾配力のみを用いる通常の光ピンセットの場合、トラップ点はレンズのごく近傍になり、低温環境では温度勾配によりレンズ付近に発生する対流が捕捉の妨げとなる。

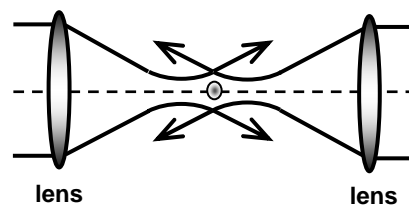


図1 対向ビームトラップ

この光トラップは、低温環境を実現するための低温槽内に組み込まれる。低温槽は、内壁を循環冷媒で冷却した金属筒（内径20 cm程度）で、上部が開口となっている。冷媒の冷却温度を変化させることにより、内部の気温を0℃から-50℃まで調整できる。トラップ用レーザー光は側壁に設けた二重窓から導入し、内部のレンズペアで集光する。水滴は噴霧機から低温槽内に導入する。-20℃では過冷却水滴は安定であるが、温度が-40℃程度になると、水滴内に自然に結晶核が生じて凍結が起こる。凍結の確率は気温を変えることで調整できる。

低温槽上空には、顕微鏡レンズを設置した高速度カメラと通常の高速度カメラを設置し、トラップされた微粒子の顕微鏡画像とトラップレーザー光の散乱パターンを同時に計測する。顕微鏡画像は、トラップ上空のマクロレンズによる実像を接写することにより得られる。また、トラップされた水滴や氷晶からのラマン散乱光は、低温槽側面の窓から導入したファイバースコープに集光し、マルチチャンネル分光器によりそのスペクトルを解析する。

4. 研究成果

(1) 水滴と氷晶の光トラッピング

我々の光トラップは、Nd:YVO₄ レーザーからの波長 532 nm、パワー2~5 W の対向ガウスビームを、焦点距離 15 mm のレンズにより集光したものである。図2にトラップされた水滴（矢印）と、背景のスクリーンに映し出されたトラップレーザー光の散乱パターンを示す。スクリーンに現れる干渉縞は、球形微粒子のミー散乱に起因するもので、縞の間隔から粒形を測定することができる。

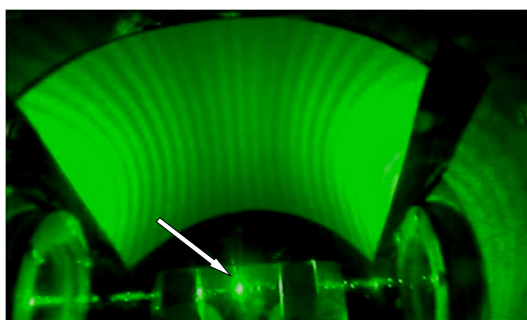


図2 捕捉された水滴とその散乱パターン

この光トラップは、六角板状の氷の微結晶にも有効であることが示された。従来はスクリーン上の散乱光から、捕捉された氷晶の形状を予測していたが、高速度顕微鏡カメラの導入により、直接その画像を直接確認することが可能となった（図3）。水滴の場合、トラップの安定性は高く、閉じ込め時間は数分

に及ぶが、氷晶の閉じ込め時間は数秒から10秒程度と短い。これは、トラップポテンシャルの深さが粒子形に依存しているためである。

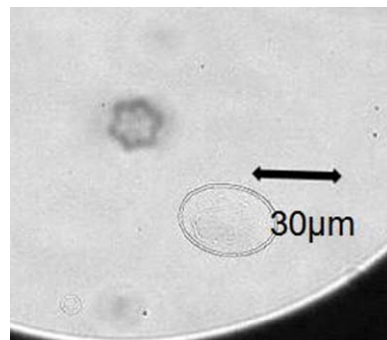


図3 水の結晶の顕微鏡画像

(2) 過冷却水滴の蒸発速度の測定

光トラップで空中に静止させることにより、1個の粒子の挙動を連続的に観測することが可能になる。我々はこのメリットを活かし、過冷却水滴の蒸発速度の時間特性を明らかにした。

ミー散乱の干渉縞間隔から計測した粒子径と時間の相関を調べたところ、粒子径の2乗が時間とともに直線的に減少することが明らかになった。これは、水滴表面における水蒸気の密度勾配に比例して水分子が大気中に拡散していくことを示している。蒸発速度は、表面での飽和蒸気圧と水滴の温度に依存する。空間に浮遊した水滴の温度を厳密に測定することは困難であるが、水の飽和蒸気圧の温度依存性から、蒸発速度を通じて温度を見積もることが、原理的には可能であることが示された。

(3) 過冷却水滴のラマンスペクトル

液体状態の水には、短時間だけ形成される水素結合の3次元的なネットワークやクラスターが存在すると予測されている。こうした水の動的構造については未解明な点が多いが、より低温状態では発生頻度と寿命が増加すると考えられる。そこで、トラップ光を励起光とした水滴からのラマン散乱を観測し、過冷却状態でのスペクトルの挙動を調べた。-30℃以下の低温では、通常バルクの水を過冷却状態に保つことは難しい。光トラップの利用により自発核形成により凍結する-40℃付近まではスペクトル観測が可能となる。図4は、水分子のOH伸縮振動に起因する3400 cm⁻¹帯のラマン信号である。図中に示したのは雰囲気温度である。実際の水滴は、レーザー光の照射によりこれよりも数℃高くなっていると見積もられる。いずれのスペクトルも2つのピークからなるが、低温になるにつれて、その大小が逆転している。

低周波側のピークは、五員環を含むクラスレート構造に起因すると考えられており、過冷却度が増すにつれてこの構造が支配的になることがわかる。

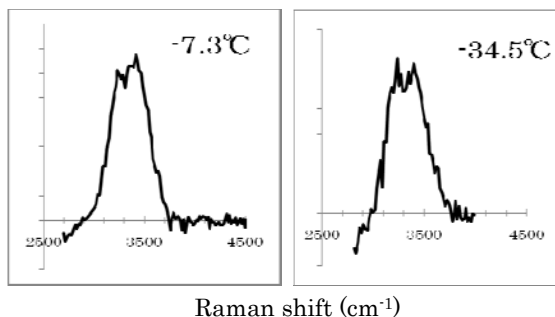


図4 捕捉された水滴のラマンスペクトル

一方、トラップされた水滴に 532 nm のパルス光を照射すると、誘導ラマン散乱が起こり、図5のような等間隔のピークからなるスペクトルが観測される。これは全反射を繰り返しながら水滴内部を周回するラマン光が whispering gallery mode に共鳴したもので、ピーク間隔は屈折率と粒径の積に反比例する。ラマンスペクトルが分子構造を反映するのに対し、誘導ラマンスペクトルに現れる共鳴構造は、粒子の形状や屈折率というよりマクロな情報を提供する。後述の様な瞬間的な凍結に伴う屈折率の変化や、気相成長による粒子径の変化をプローブする新しい手段になると期待される。

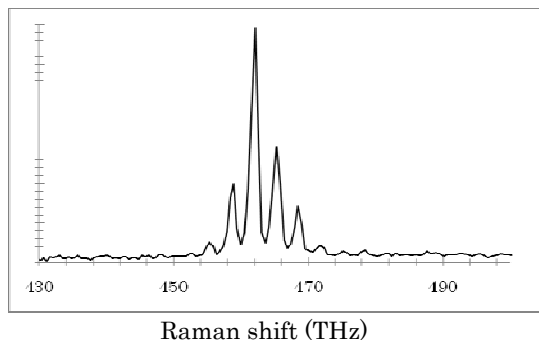


図5 水滴の誘導ラマンスペクトル

(4) 氷晶との衝突による過冷却水滴の凍結

水滴の凍結過程を観測するためには、凍結を制御性よく誘発する必要がある。我々は、光トラップに捕捉された過冷却水滴に微小な氷晶を衝突させ、人為的に接触凍結を引き起こした。トラップ周辺に、人工的に生成した氷の微結晶を浮遊させる。レーザー光線の中に進入した氷晶は、放射圧に押されて光軸に沿って運搬され、トラップ中央の過冷却水滴に衝突する。過冷却水滴は接触した氷の表面を核として凍結を開始する。

顕微鏡画像によると、凍結の前後で水滴の形状は変わらないように見える。しかし、凍

結に伴い、散乱パターンは規則的な干渉縞から不規則なまだら模様となり、全体の散乱光強度も急激に増加した。また、衝突後に水滴は光軸方向に移動することも分かった。過冷却水滴が凍結した直後は、表面に不規則な凹凸や細かいステップが現れることが報告されている。今回観測された不規則な散乱パターンは、このようなラフな表面からの乱反射によるものと理解できる。表面の状態が、氷晶が衝突した側とその反対側で異なれば、対向するレーザー光の放射圧に不均衡が生じ、凍結した水滴が一方方向に加速される。

水滴の凍結が完了する時間は、図6に示した散乱光強度の時間変化から見積もることができる。図中↓が衝突の瞬間である。凍結には 20 ミクロン程度の水滴で数ミリ秒を要することが明らかになった。その後の散乱光強度の振動は、凍結した水滴の回転によるものである。

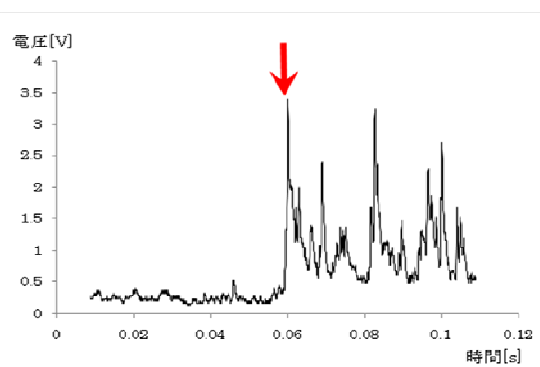


図6 水滴からの散乱光強度の時間変化

一連の観測の過程で、雲の中で起きている現象を捉えた興味深い画像を撮ることができたので、ここに紹介しておく。図7は、中央の水滴に左右から次々に氷晶が入射してきた数珠つなぎになったもので、あられ雪のモデルと見ることができる。このように光トラップ系は、上空で起きている水滴や氷晶の相互作用を、実験室でシミュレーションするのに非常に有効なツールである。

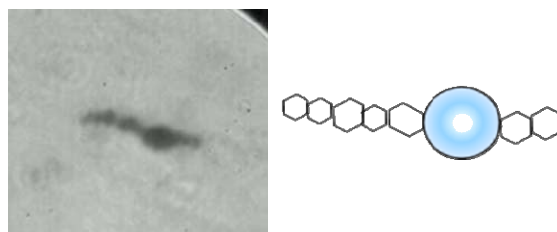


図7 数珠つなぎになった複数の氷晶

(5) 新しい光トラップ法の開発

一般に気相中での光トラッピングは、浮力が弱く重力の影響が避けられないこと、気流による擾乱を受けることから、液体中よりもはるかに難しい。しかしながら我々は、トラ

ップ領域にあえて上昇気流を起こし、その粘性抵抗で重力を相殺することにより、光トラップの安定性が格段に向上することを見出した。実験は、炭酸ガスレーザー光の定在波からなる勾配力トラップで行われた。赤外光の吸収によるレンズの発熱により発生した流速 10 mm/s 程度の上昇気流により、微粒子の閉じ込め時間が 1 時間にも及ぶことが確認された。この flow-assisted trap は、高温微粒子の熱放射の実験に応用され、そのサイズ効果の解明に貢献した。

一方、光の力学効果には、放射圧のほかにもラジオメトリック力と呼ばれるものがある。これは、気体分子と光により温められた固体表面との運動量交換によるものである。ラジオメトリック力により微粒子の運動を操作する可能性を探るため、ガスの圧力や種類に対する依存性を調査した。ラジオメトリック力はある一定のクヌーセン数で最大となり、ミクロン程度の微粒子に対しては、大気圧でも大きな効果を及ぼすことが明らかになった。

(6) 今後の展望

光トラップを空間捕捉の手段として、過冷却水の分子間構造、および凍結のダイナミクスに迫ってきた。水の動的構造については未だに謎が多く、我々の提示した手法が突破口になるのではないかと期待される。特に自発核形成が始まる低温域では、氷本来の 1h 構造の核と水のネットワークを支配するクラスレート構造が共存・競合していると考えられ、ラマンスペクトルの解析からどこまでその物性が解明できるか興味深い。

一方、ラマンスペクトルが分子レベルの情報を提供するのに対し、誘導ラマンスペクトルに現れた共鳴構造は、微粒子の光共振器としてのマクロな性質を反映している。六角形の氷晶やより複雑な雪の結晶がどのような共鳴特性を示すか、これは光学の問題としても非常に面白いテーマである。

今回は光トラップを衝突実験装置として利用し、過冷却水滴を人為的に凍結させた。凍結の制御という観点からは一定の成果であるが、より本質的な光の圧力そのものによる相転移の誘発については、期間内に達成できなかったため、早急に着手したい。また、光トラップの安定性をさらに向上できれば、凍結後に長時間かけて雪の結晶に成長する様子も観測できるようになる。今回並行して開発した flow-assisted trap が有効ではないかと期待している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1) H. Odashima, M. Tachikawa, and K.

Takehiro, Mode-selective thermal radiation from a microparticle, Phys. Rev. A, **80**, 041806-1-4 (2009). 査読有

- (2) T. Ochiai, M. Numoto, M. Tachikawa, and H. Odashima, Flow-Assisted Optical Trapping of Microparticle Produced by Laser Ablation, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L957 - L959 (2007). 査読有

[学会発表] (計 9 件)

- (1) 居村翔一, 鈴木秀知, 松崎良樹, 立川真樹, 「光トラップされた微小水滴からのラマン散乱」, 日本物理学会, 2010 年 3 月 20 日, 岡山大学
- (2) M. Tachikawa, H. Odashima, and K. Takehiro, Morphology-dependent thermal radiation from micro-particle, International Conference on Laser Spectroscopy 2009, June 8, 2009, Kussharo Japan,
- (3) 竹廣恵, 北崎隆紀, 立川真樹, 小田島仁司, 「微粒子の黒体放射におけるサイズ効果」, 日本物理学会, 2009 年 3 月 30 日, 立教大学
- (4) 佐藤祐亮, 高塚千州都, 立川真樹, 「ラジオメトリックフォースの測定」, 日本物理学会, 2008 年 9 月 22 日, 岩手大学
- (5) 居村翔一, 米山夏生, 立川真樹, 「過冷却水滴の光トラップとその相転移 II」, 日本物理学会, 2008 年 9 月 21 日, 岩手大学
- (6) 竹廣恵, 久木宮領, 清水川聡, 北崎隆紀, 立川真樹, 小田島仁司, 「発光微粒子の光トラップ」, 日本物理学会, 2008 年 9 月 21 日, 岩手大学
- (7) 居村翔一, 小田垣絢子, 中村仁美, 立川真樹, 「過冷却水滴の光トラップとその相転移」, 日本物理学会, 2008 年 3 月 23 日, 近畿大学
- (8) M. Suzuki, K. Nagashima, In-situ interferometric observation of solute diffusion field during directional growth of ice crystals in water-trehalose solution, Singapore Int. Chem. Conf. 5 & Asia-Pacific Int. Symp. on Microscale Separation and Analysis, Singapore, 2007.12.19.
- (9) 竹廣恵, 落合哲也, 木暮晃成, 立川真樹, 小田島仁司, 「対流に助けられた微粒子の光トラップ」, 日本物理学会, 2007 年 9 月 21 日, 北海道大学

6. 研究組織

- (1) 研究代表者

立川 真樹 (TACHIKAWA MAKI)
明治大学・理工学部・教授

研究者番号：60201612

(2)研究分担者 (H19年度のみ)

長島 和茂

明治大学・理工学部・准教授

研究者番号：70339571

小田島 仁司

明治大学・理工学部・教授

研究者番号：50233557