

顕微分光を用いた基板上的氷微粒子の レーザー照射による融解プロセスの観察

(群馬高専¹・城西大理²) ○橋本修一¹・宇和田貴之²

これまで、貴金属ナノ粒子とレーザーの相互作用による光熱効果に興味をもって研究してきた。水の相変化のうち光熱効果によるナノスケールの沸騰現象については理解が進んだが、融解現象についてはいまだよくわかっていない。2006年にRichardsonらはバルクの氷に金ナノ粒子凝集体に分散させ、これに532 nmのレーザーを照射して融解を観察しようとしたが、氷の蒸発のみ観測した¹。本研究ではバルクの氷の代わりにマイクロ粒子を用いて融解現象の観測に取り組んだ。

実験 ガラス基板の上に直径1–50 μm の半球状の水滴を作製し、これを $-10 \sim -30^\circ\text{C}$ に冷却してマイクロサイズの氷粒子とした。顕微鏡下でNA 0.7の対物レンズを用いて粒子のイメージングとRaman（励起波長 532 nm, 3.5 mW）スペクトルの測定を行った。氷粒子の加熱はRaman用レーザーと同軸で導入した、1064 nmレーザー（30~50mW）を用いて行った。

結果と考察

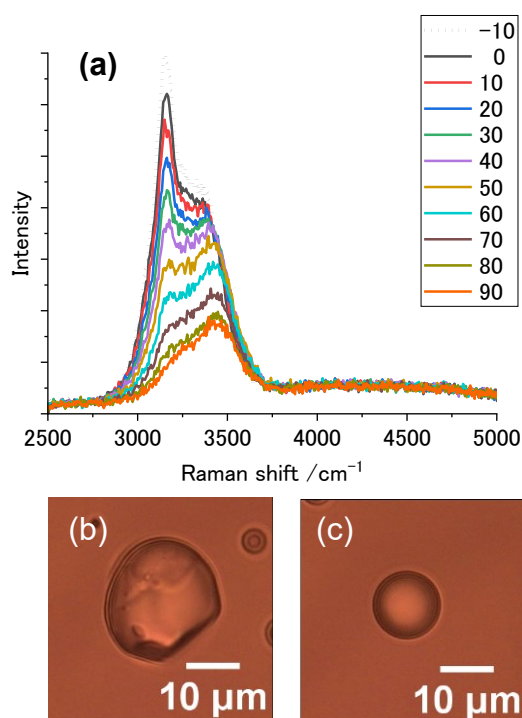


Fig. 1 (a) 1064 nm レーザー照射による Raman スペクトル変化, (b) 照射前の氷粒子 (c) 照射後の水滴 (-12°C)

Fig. 1a は -12°C に保って1064 nmレーザー（50mW）を照射しながら水の-OH振動のRamanスペクトル変化を測定したものである。水のRamanスペクトルが固体-液体相変化によって明確に変化することはよく知られている²。CCDの露光時間を10 s として、積算しながら10 sごとのスペクトルを表示した。図中の数値は露光開始時間を示す。照射前（-10）のスペクトルは $3140\text{-}3160\text{ cm}^{-1}$ に氷を示す鋭いピークがある。照射時間を増やしていくとともに氷から液体を示す 3360 cm^{-1} 付近にピークが移る。この過程でFig. 1b に示す直径約20 μm 氷粒子はFig. 1cの $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の丸い形の液体に変化した。氷から液体への変化で粒子サイズが目に見えて小さくなったのは照射中に氷からの蒸発が避けられないためである。なお、本実験では水滴は -30°C 程度まで過冷却液体として存在することを確認している。

Fig. 1に示したように、マイクロサイズの氷を用いてレーザー加熱することにより、氷微粒子の融解を観測したが、ここで、バルクとの違いを考察する。Fig. 2

はCOMSOL Multiphysicsを用いて1064 nmレーザー集光照射（50mW）下のサンプルチャンパー内の温度分布を計算したものである。環境温度は253K（-20℃）に設定した。レーザー

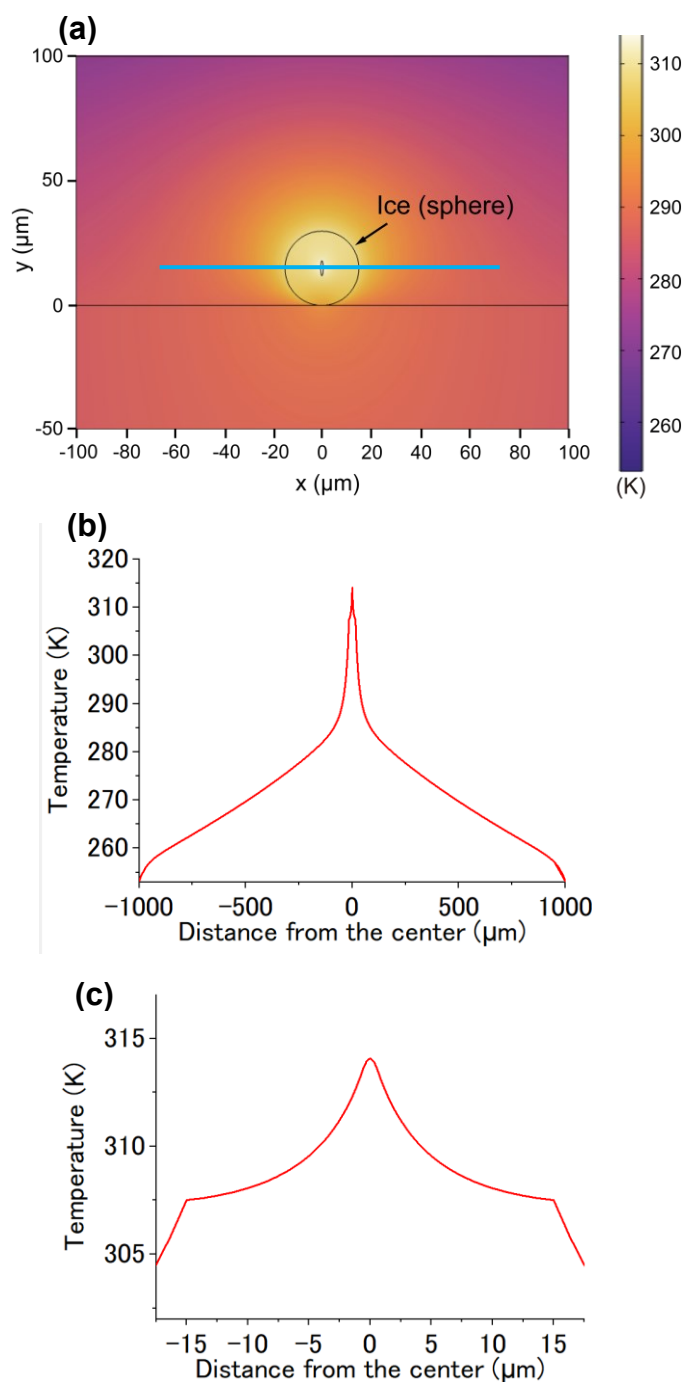


Fig. 2 (a) チャンパー内の温度分布, (b) 粒子の赤道上の温度分布 (c) bの横軸を拡大したものの

集光中心の温度は314 K (41℃) になり、直径30 μm に設定した粒子の端の温度は307K (34℃) である。氷粒子の中心にレーザーをフォーカスすると、光熱効果によりここで熱が発生し、熱伝導によって氷の外側に向かって熱が移動する。ここで重要なのが、Fig. 2cからわかるように、氷と空気の界面で熱伝導が阻害されて段差が現れることである。すなわち、この界面が断熱壁として働いて氷の温度が逃げないようにしている。これに対して、バルクの氷では断熱壁がないため、熱が散逸してしまい、光熱効果による温度上昇が不十分と考えられる。Fig. 2の結果はおおよそ水の融点を超える温度が達成できることを示す。実際は半球形状の水滴を用いたが、半球でもFig. 2の温度分布ときほど変わらなかった。ただし、基板への熱伝導は大きい。断熱壁を理想的に働かせるためには水滴を空気中に浮遊させる必要がある³。大気化学の分野では雲の生成原理を調べるために水滴や氷の空中浮揚はよく行われる。今後は、レーザー捕捉などの手段を用いて空中での熱伝導を調べる必要がある。また、今回は金ナノ粒子の光熱効果を用いてないが、これについても調べる必要がある。

参考文献

- 1 H. H. Richardson, *Nano Lett.* 2006, 6, 783.
2. J. Liu, *J. Raman Spectrosc.* 2013, 44, 1045.
3. R. C. Sullivan, *Acc. Chem. Res.* 2020, 53, 2498.