



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	レーザー捕捉法を用いた単一過冷却水滴の凍結過程の直接観測
Author(s)	石坂, 昌司; 山内, 邦裕; 喜多村, 昇
Citation	低温科学, 71, 15-21
Issue Date	2013-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/52335
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS71_003.pdf



レーザー捕捉法を用いた 単一過冷却水滴の凍結過程の直接観測

石坂 昌司^{1,2)*}, 山内 邦裕³⁾, 喜多村 昇³⁾

2012年9月17日受付, 2012年12月20日受理

エアロゾル微小水滴は、気候や大気環境などの分野において極めて重要な役割を果たしている。レーザー捕捉法は、マイクロメートルサイズの単一微小水滴を非接触で気相中に浮遊させることが出来るため、エアロゾル微粒子系に関する強力な研究手段である。本稿では、レーザー捕捉・顕微ラマン分光法による、微小水滴の化学組成とサイズ測定に関する研究、ならびに過冷却微小水滴の凝固の直接観測に関する研究について紹介する。

In situ observation of freezing processes of single supercooled water droplets using a laser trapping technique

Shoji Ishizaka^{1,2)*}, Kunihiro Yamauchi³, Noboru Kitamura³

In this paper, *in situ* characterization of the chemical composition and size of an aerosol water droplet is demonstrated by means of laser trapping and Raman spectroscopy. Furthermore, the laser trapping technique is applied to direct observation of freezing processes of single micrometer-sized water droplets in air.

1. はじめに

大気中における雲の発生や成長に関わる微小水滴の物理化学現象には未解明の問題が数多く残されており、気候変動に関する議論において、雲の影響は最大の不確定要素の一つとみなされている¹⁾。気相中における水滴の発生頻度や成長速度は、水滴の化学組成や粒径に大きく依存する。したがって、エアロゾル水滴の物理・化学的性状の本質を理解するためには、気相中に水滴を非接触で静止させるとともに、粒径ごとにその物性や化学組成を計測する分析技術が必要不可欠である。これまでに、超音波浮揚^{2)~4)}や磁気浮上⁵⁾、静電トラップ^{6)~9)}、レーザー捕捉¹⁰⁾などの実験手法が、単一エアロゾル液滴の実験に用いられてきた。超音波浮揚と磁気浮上は、ミリメートルからサブミリメートルサイズの液滴を気相中に浮遊させる手法であるが、自然界における雲粒(直径 $\sim 10\ \mu\text{m}$)とは液滴の粒径が大きく異なるため、雲のモ

デル実験系に用いるには不適當である。一方、静電トラップは、電極で取り囲まれた空間に表面を帯電させた液滴を導入し、マイクロメートルサイズの単一液滴を気相中に浮遊させることが出来るため、これまでに雲粒のモデル系として盛んに用いられてきた。しかしながら、静電トラップは帯電した液滴しか浮遊できないことに加え、表面電荷が液滴の表面自由エネルギー(表面張力)に影響を与える問題が指摘されてきた¹¹⁾¹²⁾。一方、レーザー捕捉法は光の反射や屈折に起因する放射圧が捕捉力の源になっている為、帯電していない水滴にも適応可能であるという大きな特徴を有している。これまでに、レーザー捕捉法は溶液中の様々なコロイド微粒子の捕捉・操作法として盛んに用いられてきたが¹³⁾¹⁴⁾、気相中のエアロゾル微粒子系に応用された例は極めて少ないのが現状である¹⁰⁾。気相中に存在するマイクロメートルサイズの微小な水滴は容易に蒸発してしまう為、安定に保持することが極めて難しい測定対象である。したがっ

1) 広島大学大学院理学研究科化学専攻
(〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1)

2) 科学技術振興機構 さきがけ

3) 北海道大学大学院総合化学院

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University 1-3-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8526, Japan

² Japan Science and Technology Agency, PRESTO, 4-

1-8 Honcho Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

³ Department of Chemical Sciences and Engineering, Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan

* Corresponding Author.

E-mail: ishizaka@hiroshima-u.ac.jp Tel & Fax: 082-424-7425

て、単一エアロゾル液滴のレーザー捕捉は、1975年にA. Ashkinが初めて成功して以来、これまでに筆者らを含め数グループが成功しているのみである^{15)~27)}。我々は、気相の温度と湿度を制御可能なレーザー捕捉・顕微分光システムを構築し、雲の発生や降雨・降雪に関わるエアロゾル水滴の物理・化学過程を光学顕微鏡下で人工的に再現するとともに、これを単一水滴レベルで分光計測可能な基盤技術の確立を目指している。

雲を構成する微小な水滴は、零度以下の温度でも容易に凍結せず液体状態（過冷却）を保持する。雲中で過冷却水滴が凝固すると、水の蒸気圧は氷の蒸気圧よりも低いため、氷晶は周囲の水滴から水分を奪うことにより結晶が大きく成長し、重力による落下と融解を経て雨となる（図1）²⁸⁾。したがって、過冷却水滴の凝固メカニズムの詳細を明らかにすることは、降雨・降雪の初期過程を理解するうえで大変重要である。しかしながら、微小な過冷却水滴は、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、凝固温度を正確に決定することは困難である。これまでに用いられてきた実験手法は、冷却したチャンバー内に水滴を落下させ、落下中に水滴を凍結させるものである（図2）。例えば、この実験手法を用いて決定された硫酸アンモニウム（30 wt%）を含む過冷却水滴の凝固温度は、 $-45 \sim -60^{\circ}\text{C}$ の間でさまざまな文献値が報告されており、今日でも正確な凝固温度は見積もられていない²⁹⁾。冷却チャンバー内に水滴を落下させる実験手法では、水滴そのものの温度を評価していないことに加え、水滴の蒸発に伴う溶質濃度変化が考慮されていないことが、実験結果のばらつきの主な原因であると推測される。我々は、レーザー捕捉法を用いて水滴を空中の一点に非接触で静止させ、これを徐々に冷却することにより過冷却水滴の凝固を厳密に観測することを着想した（図2）。本稿では、レーザー捕捉・顕微ラマン分光法による単一水滴の化学組成と水滴サイズの計測と、降雨・降雪の初期過程である過冷却微小水滴の凍結過程の直接観測への応用に

ついて報告する。

2. レーザー捕捉法の原理と実験装置

レーザー捕捉法は、光の放射圧を用いて様々な微粒子を非接触で捕捉・操作することが可能であるため、「光ピンセット」とも呼ばれる実験手法である。光は、反射や屈折により進行方向が変化した際に放射圧と呼ばれる力を発生する³⁰⁾。対物レンズを通してレーザー光を水滴に集光した場合、レーザー光が水滴の表面で反射することにより生じる放射圧は散乱力（scattering force）とよばれ、水滴を光の進行方向に押す力として働く（図3）。一方、水滴表面でレーザー光が屈折することによって生じる放射圧は勾配力（gradient force）とよばれ、水滴をレーザー光の焦点位置へ引き込む力として働く。図3に示すように、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散乱力のバランスを取るこ

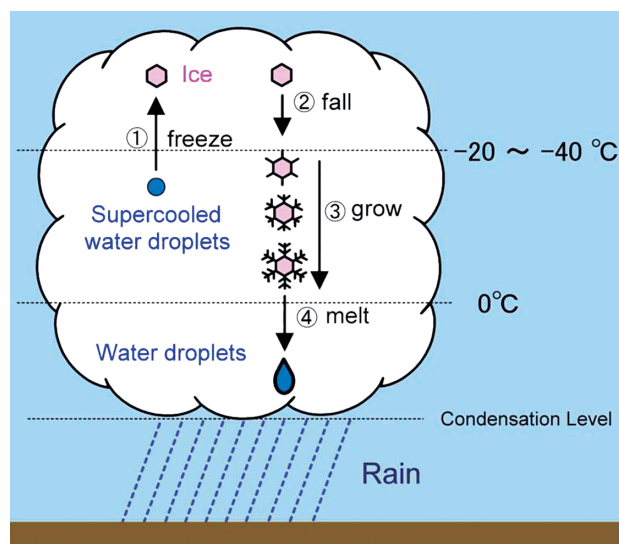
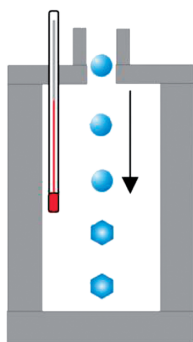


図1：降雨・降雪のメカニズム。

Fig.1：Freezing of supercooled water droplets and subsequent ice crystals growth in a cloud.

Fall into a cold chamber



Laser trapping and spectroscopy

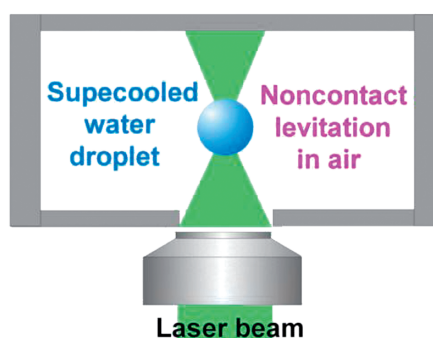


図2：過冷却微小水滴の凝固に関する従来の実験手法との比較。

Fig.2：Experimental approaches to study phase transition of supercooled water droplets in air.

とにより、微小水滴を空気中に浮遊させることが出来る。

図4に、筆者らが構築したレーザー捕捉顕微分光システムの模式図を示す。超音波式ネブライザーを用いて様々な溶質（塩化ナトリウム、硫酸アンモニウムなど）を含むエアロゾル微小水滴を発生させ、倒立型光学顕微鏡のステージ上に設置したチャンバー内に導入する。レーザー捕捉光としてCW-Nd:YVO₄レーザー光（532 nm）を対物レンズ（60倍，N.A.=0.70）を用いてチャンバー内に集光し、微小水滴の一つを気相中において捕捉する。なお、このレーザー捕捉光はラマン励起光源としての役割も兼ねており、捕捉した水滴から発せられる散乱光を同一対物レンズで集光し、捕捉光（532 nm）の散乱を光学フィルターで除去し、EMCCD光検出器を用いて検出することにより、単一微小水滴のラマン分光計測が可能である。チャンバー内の温度は、恒温水循環装置（25℃）もしくは液体窒素（室温～-100℃）を用いて制御し、湿度は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任意の割合で混合し、チャンバー内へ供給することで制御するシステムを構築した。

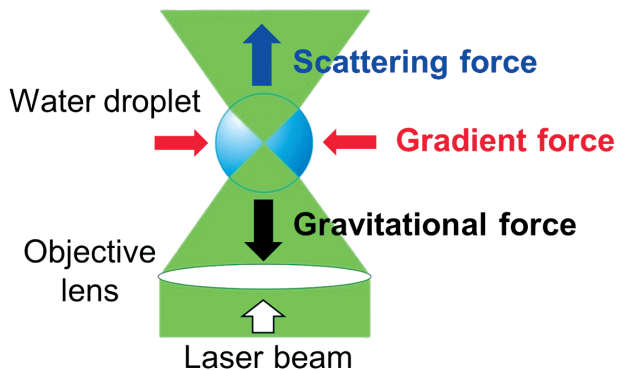


図3：エアロゾル微小水滴のレーザー捕捉。

Fig.3：Principle of laser trapping of a water droplet in air.

レーザー光のパワーを適切に調整し、水滴に働く重力と光の散乱力のバランスを取ることで、微小水滴を空気中に非接触で浮遊させることに成功した（図5）²⁶⁾。一般に、放射圧は 10^{-10} ニュートン程度の力であり、本システムを用いて、雲粒の大きさに相当する直径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、空中の一点に非接触で静止させることが出来る。また、様々な分光計測法との組み合わせも容易であり、雲の発生や降雨・降雪に関わるエアロゾル水滴の物性ならびに化学的組成を単一微粒子レベルで解明する強力な分析手段になり得ることが期待される。以下に、単一エアロゾル水滴のレーザー捕捉・顕微分光法の研究例とその特徴について紹介する。

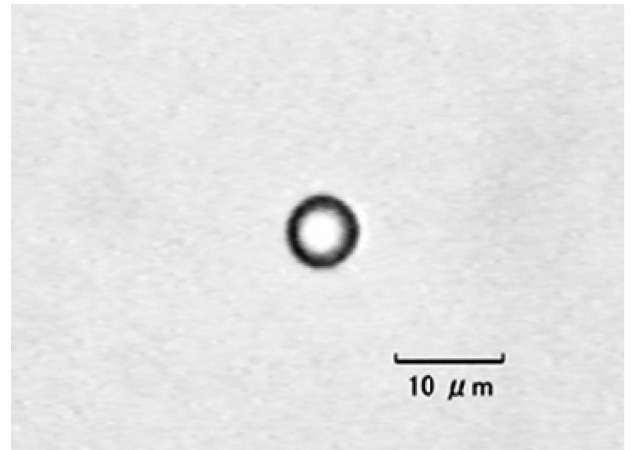


図5：気相中においてレーザー捕捉された水滴の顕微鏡像。

Fig.5：Single micrometer-sized water droplet levitated in air by means of laser trapping technique.

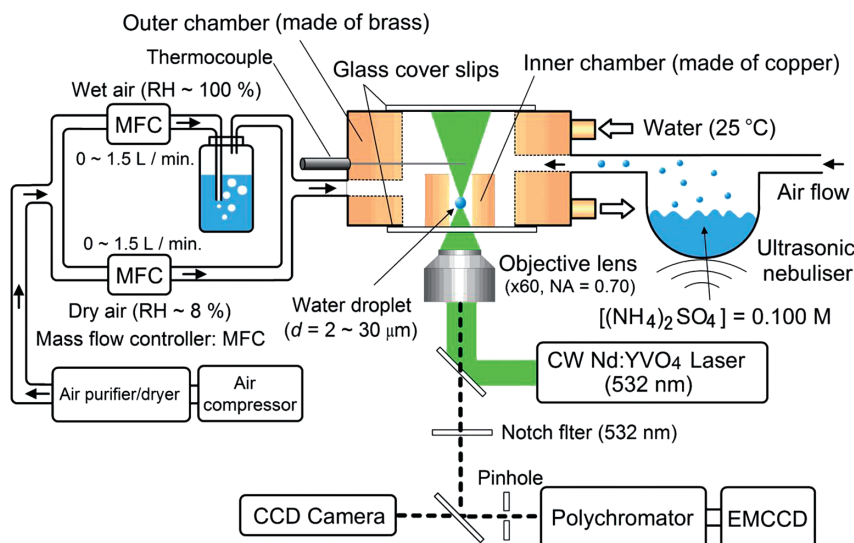


図4：レーザー捕捉・顕微分光システムの模式図。

Fig.4：Schematic illustration of a laser trapping and spectroscopy system.

3. 単一エアロゾル水滴のラマンスペクトルによる溶質濃度の見積もり

マイクロメートルサイズの過冷却微小水滴の凝固温度は、溶質濃度や粒径に大きく依存する。しかしながら、エアロゾル水滴中に含まれる溶質濃度は水滴の発生に用いた母液の溶質濃度と必ずしも一致しない。したがって、過冷却微小水滴の凝固温度の溶質濃度依存性を理解するためには、単一水滴ごとにその化学組成を計測することが必要不可欠である。レーザー捕捉・顕微ラマン分光法を用いて、単一エアロゾル水滴のラマンスペクトルを計測することにより、水滴個々の溶質濃度を見積もることができる。

図6(a)に、硫酸アンモニウムを含む単一エアロゾル微小水滴（直径 $\sim 11 \mu\text{m}$ ）のラマンスペクトルを示す。980 cm^{-1} 付近に硫酸イオンの対称伸縮振動に帰属される鋭いピークが、3420 cm^{-1} 付近に水の OH 伸縮振動に帰属されるブロードなピークが観測された。溶媒である水のラマン散乱強度に対する溶質分子である硫酸イオンのラマン散乱強度の比 (I_{980}/I_{3420}) は、硫酸アンモニウム濃度に対して良好な直線関係を示す。したがって、単一微小水滴中の硫酸アンモニウム濃度を I_{980}/I_{3420} から見積もることが出来る。図6(a)のラマンスペクトルから見積もられる水滴の硫酸アンモニウム濃度は0.62 Mである。一方、超音波式ネブライザーに導入した母液の硫酸アンモニウム濃度は0.10 Mである（図6(b)）。この様に、水滴の発生に用いた母液の溶質濃度と、実際にエアロゾル水滴中に含まれる溶質濃度は大きく異なる。気相中に存在する微小な水滴は、周りを取り巻く空気の相対湿度や温度のみならず、水滴そのものの曲率半径を鋭敏に反映し速やかに蒸発・凝縮する。つまり、エアロゾル水滴に含まれる溶質濃度はチャンパー内の相対湿度に依存し、発生に用いる母液濃度には寄らないこと、また、同一湿度条件下であっても水滴サイズが異なれば含まれる溶質濃度は異なることを意味する。したがって、エアロゾル水滴の溶質濃度依存性に関する研究を行う際には、レーザー捕捉した水滴そのものの濃度をその場で

直接計測することが極めて重要である。

4. エアロゾル微小水滴の光閉じ込め効果

レーザー捕捉法を用いてマイクロメートルサイズの微小液滴を気相中に非接触で静止させると、液滴は表面張力によりほぼ真球の形状を取る。水の屈折率 (1.3) は周りを取り巻く空気の屈折率 (1.0) より大きいため、水滴内部で発した光が気/液界面において全反射を繰り返し、光は水滴内を周回し閉じ込められる（図7）。水滴内を光が周回した際に、一周の長さが光の波長の整数倍の条件を満たすと、光の位相が揃って強く共振する。したがって、気相中の単一水滴を分光計測した場合、あ

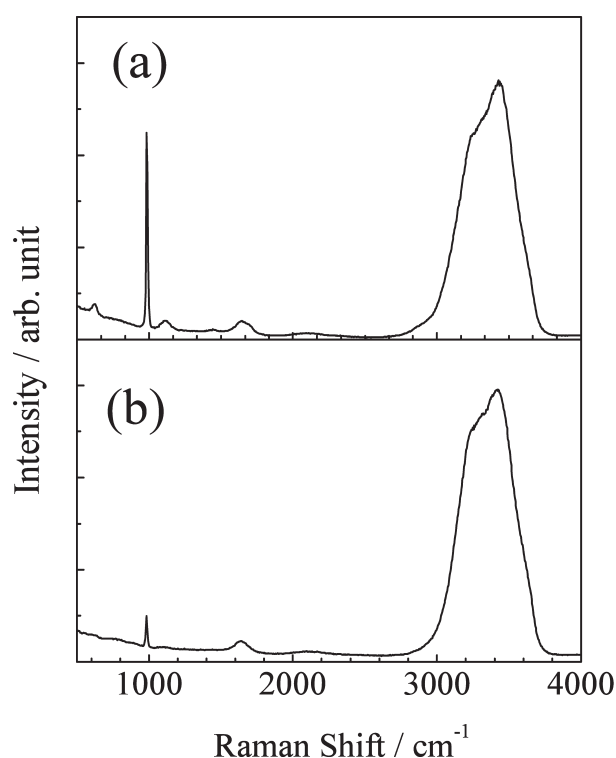


図6：硫酸アンモニウム水溶液のラマンスペクトル(a)微小水滴(b)バルク硫酸アンモニウム水溶液0.10 M。

Fig.6: Raman spectra of a water droplet containing ammonium sulfate (a) and bulk aqueous ammonium sulfate (0.10 M) solution (b).

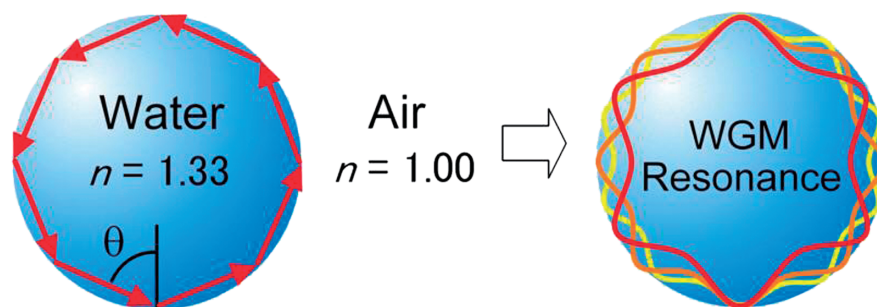


図7：微小水滴の光閉じ込めに基づく Whispering gallery mode (WGM) 共鳴。

Fig.7: Amplification of Raman scattering light by whispering gallery mode (WGM) resonances.

る特定の波長の光が強く増強されて鋭いピークがほぼ等間隔に観測されるという分光学的な特徴を有している。この共振モードは Whispering Gallery Mode (WGM) と呼ばれる。

図 8 に、気相中においてレーザー捕捉した単一微小水滴の円周部分に対物レンズの焦点を合わせて測定した場合のラマンスペクトルを示す。水の OH 伸縮振動領域 ($2800 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$) に鋭いピークがほぼ等間隔に観測される。WGM は水滴の屈折率と直径を鋭敏に反映するため、ピークの位置と間隔を解析すると、水滴直径 (d) をナノメートルオーダーの精度で見積もることが出来る²⁶⁾。例えば、図 8 の WGM をミー散乱の理論に基づきを解析すると、 $d = 10.694 \mu\text{m}$ と極めて正確に水滴サイズを決定することが出来る。また、微小水滴内で全反射した光は、液滴の円周部分を周回することから、WGM 共鳴は本質的に液滴表面から数マイクロメートルの空間領域おける情報を選択的に反映することになる。実際には、全反射した際に光がわずかに界面から浸み出すために、光の強度は徐々に減衰する。微小液滴の光閉じ込め効率 (Q 値) は、媒質間の屈折率差と球体の形状に依存する。例えば、空気中に存在する直径 $10 \mu\text{m}$ の真球の水滴を仮定すると、光は水滴内部を 10^5 周

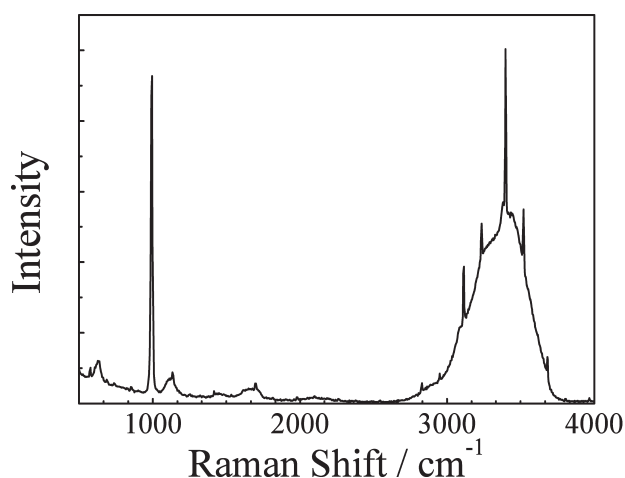


図 8：単一エアロゾル水滴（直径 $10.694 \mu\text{m}$ ）のラマンスペクトルにおける WGM。

Fig.8 : Cavity enhanced Raman spectrum of a single aerosol water droplet with diameter $10.694 \mu\text{m}$.

回すると予想され、これは直線距離に換算すると約 7 m の光路長に相当する³¹⁾。つまり、WGM の位置や間隔は水滴サイズや屈折率の極わずかな変化を鋭敏に反映し変化することになる。したがって、エアロゾル微小液滴の光閉じ込め効果に基づく、界面吸着化学種の高感度検出への応用が期待される。

5. 単一過冷却水滴の凍結過程の直接観測

微小水滴をレーザー捕捉法を用いて空気中に非接触で浮遊させ固体表面との接触を排除すると、ピーカーやフラスコを用いた実験では実現不可能な熱力学的準安定状態（過冷却・過飽和）の水滴を安定に保持することができる。筆者らは、レーザー捕捉法を用いて硫酸アンモニウムを含む微小水滴を空中の一点に非接触で静止させ、水滴を冷却することによって、 -60°C 付近で過冷却微小水滴が凝固する様子をリアルタイムで観測することに成功した（図 9）²⁷⁾。水滴に一瞬影が走り（図 9 (B)）、表面に凹凸のあるゴルフボール状の微粒子に変化する様子が捉えられた（図 9 (C)）。この微粒子が氷であるのかどうかを確認するため、ラマンスペクトルを測定したところ、バルクの氷と同様に 3150 cm^{-1} にピークが存在したことから、過冷却水滴が凝固し氷晶を形成したことが確認できた。また、その後に氷晶が成長し雪の結晶のような形態へと変化する様子も観測出来た（図 10）。以上の結果から、上空の雲の中で起こっている過冷却水滴の凝固と、その後の結晶成長のモデル系を、レーザー捕捉法を用いて光学顕微鏡下で再現し観測することが可能である。雲中の水滴には様々な溶質（塩化ナトリウム、硫酸アンモニウムなど）が溶解しており、これらの溶質濃度が過冷却水滴の相転移温度に影響を与えることが知られている^{32)~36)}。前述のように、レーザー捕捉・顕微ラマン分光法を用いれば、溶質濃度ならびに水滴サイズを水滴ごとに厳密に計測することが可能である。現在、過冷却微小水滴の相転移温度を溶質濃度の関数として明らかにすべく研究を展開している。また、過冷却水滴の相転移温度は水滴直径に依存するはずであり、現在盛んに議論がなされているが明確な答えが得られていない^{37)~41)}。

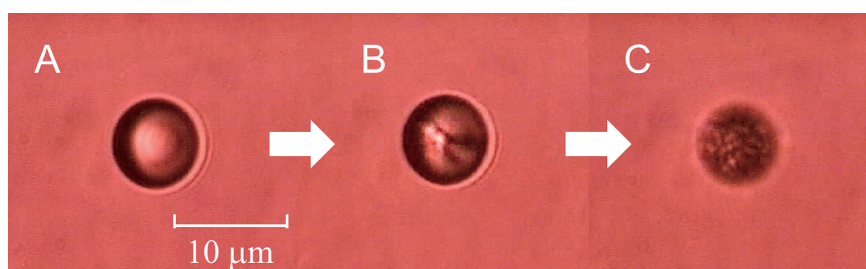


図 9：気相中における過冷却微小水滴の凝固 ($[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 3.5 \text{ M}, 213 \text{ K}]$, *Chem. Phys. Lett.*, 506, 117–121 (2011)²⁷⁾ より許可を得て転載。

Fig.9 : Sequential video images showing freezing processes of a micrometer-sized aqueous ammonium sulfate droplet ($[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 3.5 \text{ M}]$) in air at 213 K .

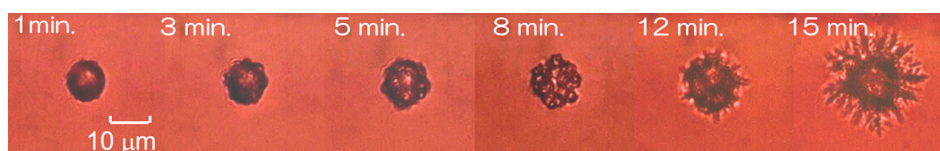


図 10：気相中におけるレーザー捕捉した氷結晶の成長, *Chem. Phys. Lett.*, 506, 117–121 (2011)²⁷⁾ より許可を得て転載.

Fig.10: Growth of ice crystals in air 0 (A), 3 (B), 5 (C), 8 (D), 12 (E) and 15 min. (F) after freezing of a supercooled water droplet.

レーザー捕捉法を駆使して、過冷却微小水滴の凝固温度の水滴サイズ依存性を実験的に明らかにすることが出来れば、氷の均一核発生に関する重要な知見を与えることができるものと期待される。

6. おわりに

気候変動に関する政府間パネル (Intergovernmental Panel on Climate Change: IPCC) は、2100 年までの地球温暖化の見通しを報告している。2007 年に報告された IPCC 第 4 次レポートには、『将来の気候予測における最大の不確実性は「雲」に起因している』と述べられている¹⁾。雲中で起こる物理・化学過程には、未知の課題が数多く残されているのが現状である。特に、降水の直接的なきっかけとなる溶質を含む過冷却水滴の相転移温度の文献値には $\pm 15^\circ\text{C}$ 以上の幅があり、気候変動の予測において大きな誤差を招くことは容易に想像される。雲は、ミクロな水滴または氷の粒の集合体である。レーザー捕捉法を用いると、大気中に浮遊するミクロな水滴を非接触で操ることが出来る。より確度の高い気候変動の予測を実現するためには、研究の基礎となる微小水滴の捕捉・計測法を確立し、エアロゾル微小水滴の物理・化学過程の詳細を解明することが必要不可欠である。

謝辞

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業さきがけの一環として行われたものである。

参考文献

- 1) IPCC (2007), "Climate Change 2007, The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change", Edited by S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, H. L. Miller, Chapter 8, (Cambridge University Press, Cambridge and New York).
- 2) Y. J. Lu, W. Xie, B. Wei (2005), Observation of ice nucleation in acoustically levitated water drops, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 184107.
- 3) Y. J. Lu, B. Wei (2006), Supercooling of aqueous NaCl and KCl solutions under acoustic levitation, *J. Chem. Phys.*, **125**, 144503.
- 4) S. Bauerecker, P. Ulbig, V. Buch, L. Vrbka, P. Jungwirth (2008), Monitoring ice nucleation in pure and salty water via high-speed imaging and computer simulations, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 7631–7636.
- 5) E. Beaupre, D. Fabregue, D. Billy, J. Nappa, R. Tournier (2001), Dynamics of magnetically levitated droplets, *Physica B*, **294–295**, 715–720.
- 6) D. Duft, T. Leisner (2004), Laboratory evidence for volume-dominated nucleation of ice in supercooled water microdroplets, *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 1997–2000.
- 7) B. Kramer, O. Hubner, H. Vortisch, L. Woste, T. Leisner, M. Schwell, E. Ruhl, H. Baumgartel (1999), Homogeneous nucleation rates of supercooled water measured in single levitated microdroplets, *J. Chem. Phys.*, **111**, 6521–6527.
- 8) H. Vortisch, B. Kramer, I. Weidinger, L. Woste, T. Leisner, M. Schwell, H. Baumgartel, E. Ruhl (2000), Homogeneous freezing nucleation rates and crystallization dynamics of single levitated sulfuric acid solution droplets, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1407–1413.
- 9) P. Stockel, I. M. Weidinger, H. Baumgartel, T. Leisner (2005), Rates of homogeneous ice nucleation in levitated H_2O and D_2O droplets, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 2540–2546.
- 10) K. J. Knox (2011), "Light-Induced Processes in Optically-Tweezed Aerosol Droplets", (Springer-Verlag Berlin Heidelberg).
- 11) I. M. Svishchev, P. G. Kusalik: Electrofreezing of liquid water (1996), A microscopic perspective, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 649–654.
- 12) N. D. Draper, S. F. Bakhoun, A. E. Haddrell, G. R. Agnes (2007), Ion-induced nucleation in solution: Promotion of solute nucleation in charged levitated droplets, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11364–11377.
- 13) H. Masuhara, F. C. De Schryver, N. Kitamura, N. Tamai (1994), "Microchemistry, Spectroscopy and Chemistry in Small Domains" (North Holland, Amsterdam).
- 14) N. Kitamura, F. Kitagawa (2003), Optical trapping - chemical analysis of single microparticles in solution, *J. Photochem. Photobiol., C*, **4**, 227–247.
- 15) A. Ashkin (1975), Optical Levitation of Liquid Drops by Radiation Pressure, *Science*, **187**, 1073–1075.
- 16) N. Magome, M. I. Kohira, E. Hayata, S. Mukai, K. Yoshikawa (2003), Optical trapping of a growing water

- droplet in air, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3988–3990.
- 17) R. J. Hopkins, L. Mitchem, A. D. Ward, J. P. Reid (2004), Control and characterisation of a single aerosol droplet in a single-beam gradient-force optical trap, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 4924–4927.
- 18) L. Mitchem, J. P. Reid (2008), Optical manipulation and characterisation of aerosol particles using a single-beam gradient force optical trap, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 756–769.
- 19) K. J. Knox, J. P. Reid (2008), Ultrasensitive Absorption Spectroscopy of Optically-Trapped Aerosol Droplets, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 10439–10441.
- 20) M. D. King, K. C. Thompson, A. D. Ward (2004), Laser tweezers Raman study of optically trapped aerosol droplets of Seawater and oleic acid reacting with ozone: Implications for cloud-droplet properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16710–16711.
- 21) M. Guillon, K. Dholakia, D. McGloin (2008), Optical trapping and spectral analysis of aerosols with a supercontinuum laser source, *Opt. Express*, **16**, 7655–7664.
- 22) C. Mund, R. Zellner (2003), Freezing nucleation of levitated single sulfuric acid/H₂O micro-droplets. A combined Raman- and Mie spectroscopic study, *J. Mol. Struct.*, **661**, 491–500.
- 23) C. Mund, R. Zellner (2003), Optical levitation of single microdroplets at temperatures down to 180 K, *ChemPhysChem*, **4**, 630–638.
- 24) C. Mund, R. Zellner (2003), Raman- and Mie-spectroscopic studies of the cooling behavior of levitated, single sulfuric acid/H₂O microdroplets, *ChemPhysChem*, **4**, 638–645.
- 25) N. Jordanov, R. Zellner (2006), Investigations of the hygroscopic properties of ammonium sulfate and mixed ammonium sulfate and glutaric acid micro droplets by means of optical levitation and Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 2579–2764.
- 26) S. Ishizaka, Y. Suzuki and N. Kitamura (2010), Laser trapping and picosecond time-resolved spectroscopy of water droplets in air: cavity-enhanced spontaneous emission of Ru(bpy)₃Cl₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 9852–9857.
- 27) S. Ishizaka, T. Wada and N. Kitamura (2011), In situ observations of freezing processes of single micrometer-sized aqueous ammonium sulfate droplets in air, *Chem. Phys. Lett.*, **506**, 117–121.
- 28) H. R. Pruppacher, J. D. Klett (1997), “Microphysics of clouds and precipitation”, Chapter 16, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht).
- 29) B. H. Larson, B. D. Swanson (2006), Experimental investigation of the homogeneous freezing of aqueous ammonium sulfate droplets, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 1907–1916.
- 30) 増原極微変換プロジェクト編 (1993), “マイクロ化学, 微小空間の反応を操る”, (化学同人).
- 31) R. Symes, R. M. Sayer, J. P. Reid (2004), Cavity enhanced droplet spectroscopy: Principles, perspectives and prospects, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 474–487.
- 32) R. W. Talbot, J. E. Dibb, M. B. Loomis (1998), Influence of vertical transport on free tropospheric aerosols over the central USA in springtime, *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 1367–1370.
- 33) J. P. D. Abbatt, S. Benz, D. J. Cziczo, Z. Kanji, U. Lohmann, O. Mohler (2006), Solid ammonium sulfate aerosols as ice nuclei: A pathway for cirrus cloud formation, *Science*, **313**, 1770–1773.
- 34) S. T. Martin (1998), Phase transformations of the ternary system (NH₄)₂SO₄-H₂SO₄-H₂O and the implications for cirrus cloud formation, *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 1657–1660.
- 35) A. Tabazadeh (1998), The role of ammoniated aerosols in cirrus cloud nucleation, *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 1379–1382.
- 36) J. H. Chelf, S. T. Martin (2001), Homogeneous ice nucleation in aqueous ammonium sulfate aerosol particles, *J. Geophys. Res.*, **106**, 1215–1226.
- 37) A. Tabazadeh, Y. S. Djikaev, H. Reiss (2002), Surface crystallization of supercooled water in clouds, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **99**, 15873–15878.
- 38) O. F. Sigurbjornsson, R. Signorell (2008), Volume versus surface nucleation in freezing aerosols, *Phys. Rev. E*, **77**, 051601.
- 39) Y. S. Djikaev, A. Tabazadeh, P. Hamill, H. Reiss (2002), Thermodynamic conditions for the surface-stimulated crystallization of atmospheric droplets, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 10247–10253.
- 40) Y. S. Djikaev (2008), Effect of the surface-stimulated mode on the kinetics of homogeneous crystal nucleation in droplets, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 6592–6600.
- 41) D. Duft, T. Leisner (2004), Laboratory evidence for volume-dominated nucleation of ice in supercooled water microdroplets, *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 1997–2000.