

四塩化炭素中に分散した水滴のナノ秒温度ジャンプに伴うラマンスペクトルの変化

(東北大院・理)小滝雄太、梶本真司、福村裕史

Raman spectral change of water droplets dispersed in carbon tetrachloride upon laser induced temperature jump

(Tohoku Univ.) Yuta Kotaki, Shinji Kajimoto, Hiroshi Fukumura

【序】 水は生命にとって不可欠な物質であり、化学だけでなく生物学など様々な分野において興味深く、その溶液構造が研究されている。特に水クラスターに関する研究は水分子間の水素結合のネットワーク構造に関する知見を与えるとして、これまで赤外分光やラマン分光といった振動分光を用いて観測、議論がされてきた。これまでの研究の多くは真空中や極低温でのクラスターを扱ってきたが、タンパク質等の生体分子とその周囲の水分子との相互作用などを解明するにあたり、常温・常圧下での水クラスターの構造およびそのダイナミクスに関する情報は非常に大きな役割を果たすと考えられる。そこで本研究では、超音波攪拌により四塩化炭素中に分散させた水滴を試料とし、ナノ秒近赤外光パルス照射することで水滴の温度上昇とそれに伴う崩壊を誘起し、過渡的に生成される水凝集体や水クラスターの室温下・液相中での観測を目的とした。

【実験】 四塩化炭素中に超音波ホモジナイザー(マイクロテック・ニチオン社、20.6 kHz)を用いて水を分散させた試料を、ポンプを用いて厚さ 1 mm のジェットセルから噴出させた。この試料に近赤外光パルス(1.9 μm 、 ~ 8 ns)を照射し水分子を直接振動励起することによって温度上昇を誘起した。近赤外光パルスは Nd:YAG レーザーの基本波(1064 nm、8 ns、10 Hz)を高圧水素ガス中に集光し、ラマンシフトさせることによって得た。レーザー強度と吸光度から求められる温度上昇幅はレーザースポット中の水滴全体の平均で約 25°C であった。温度上昇を誘起した後、もう 1 つの Nd:YAG レーザーの第二高調波(532 nm、8 ns、10 Hz)を照射しラマンスペクトルを得ることで、温度上昇に伴う水滴のラマンスペクトルの変化を観測した。また、比較のため様々な温度における純水のラマンスペクトルを測定した。

さらに、試料を評価するためにシャドウグラフ法により画像撮影を行った。光源としてローダミン B のエタノール溶液からの蛍光を用い、色素の励起には Nd:YAG レーザーの第二高調波を用いた。20 倍の対物レンズ(Mitutoyo 社、NA 0.42)を用い、CCD カメラにより画像を得た。

【結果と考察】 シャドウグラフ法により得られた試料の画像を図 1 に示す。図から超音波攪拌により得られる四塩化炭素中に分散した水滴のサイズは数 μm ～数 10 μm であることがわかった。

超音波攪拌によるスペクトル変化を評価するために、分散した水滴のスペクトルと 25°C の純水のスペクトルおよびそれらの差スペクトルを図 2 に示した。3000 cm^{-1} から 3700 cm^{-1} にかけて観測されたブロードなピークは水の OH 伸縮振動に対応しており、温度変化な

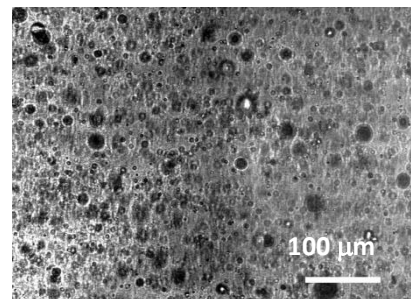


図 1: シャドウグラフ法により得た試料の画像

どによる水素結合の状態の変化に敏感であることが知られている^{[1], [2]}。差スペクトルにおいて 3000 cm^{-1} 付近のピークは、強い水素結合をもつ水分子に由来するとされており、強く相互作用している水分子の存在を示唆している。一方、 3600 cm^{-1} 付近のピークは、溶媒中に孤立した水分子や界面に存在する水分子の OH 伸縮振動に起因すると報告されており^{[3], [4]}、超音波攪拌により生成した水滴表面に存在する水分子、もしくはより小さな水凝集体の OH 伸縮振動を反映していると考えられる。

純水の温度上昇前後のスペクトルとその差スペクトルを図 3 に、四塩化炭素中に分散した水滴の近赤外光パルスの照射による温度上昇前後のスペクトル及びその差スペクトルを図 4 に示す。純水を温度上昇させた場合、 3200 cm^{-1} 付近の強度は減少、 3550 cm^{-1} 付近の強度は増加している。これは温度上昇に伴って水分子間の水素結合が弱まっているためと考えられる。一方、分散した水滴に近赤外光を照射し温度上昇を誘起した場合、純水の変化と同様に 3200 cm^{-1} の強度は減少した。しかし、 3100 cm^{-1} 付近及び 3600 cm^{-1} 付近において強度の増加が見られた。これは水滴の温度上昇に伴い、水滴から溶出したより小さな水凝集体や水クラスターに由来する OH 伸縮振動からの寄与が増加したためと考えられる。発表ではダイナミクスに関するより詳細な議論を行う。

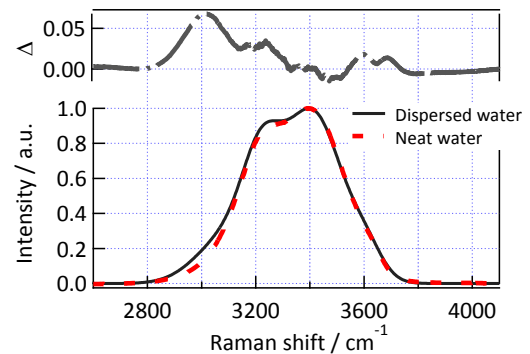


図 2: 分散した水滴と純水のラマンスペクトル

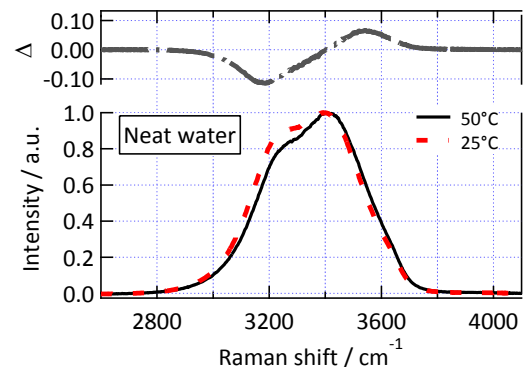


図 3: 温度上昇前後の純水のラマンスペクトル

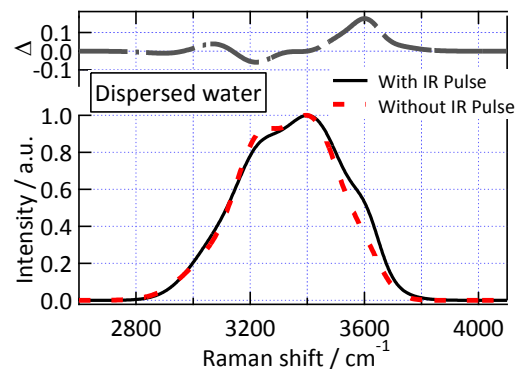


図 4: 近赤外光照射前後の分散した水滴のラマンスペクトル

- [1] G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 114.
 [2] A. Takamizawa, S. Kajimoto, J. Hopley, K. Hatanaka, K. Ohta and H. Fukumura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 888.
 [3] T. Köddermann, F. Schulte, M. Huelsekopf and R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4904.
 [4] Y. Danten, T. Tassaing and M. Besnard, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9415.