

3P078

レーザー誘起温度ジャンプに伴う四塩化炭素中の水-AOT 逆ミセルの構造変化

(東北大院・理) ○小滝雄太、梶本真司、福村裕史

Structural change of water-AOT reverse micelles in carbontetrachloride upon a laser-induced temperature jump

(Tohoku univ.) ○Yuta Kotaki, Shinji Kajimoto, Hiroshi Fukumura

【序】水と有機溶媒の界面が存在する系は、生体反応や触媒反応など種々の特殊な反応が進行する反応場として、化学だけでなく様々な分野から広く関心を集めている。本研究では、界面が多数存在する系として四塩化炭素中に形成した水-AOT 逆ミセル溶液を対象とし、ナノ秒近赤外光パルス照射に伴う逆ミセルの構造変化のダイナミクスを観測することを目的とした。近赤外光パルスにより逆ミセル内の水分子を直接振動励起することで温度上昇が誘起され、逆ミセル内部の水の沸騰とそれに伴う逆ミセルの崩壊や再凝集が起こると考えられる。この過程を観測することによって、界面を形成する水分子の挙動や逆ミセルの凝集による界面形成の過程に関する知見が得られると期待される。今回は近赤外光照射に伴う分子レベルのミクロな変化をラマン分光法により観測した結果とよりマクロな構造変化をシャドウグラフ法によりとらえた結果を報告する。

【実験】四塩化炭素中に水-AOT (Sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate) 逆ミセルを形成したものを試料とし、25°C に保ちながらポンプを用いて厚さ 1 mm のフローセル中を循環させた。この試料に近赤外光パルス (1.9 μm 、 ~ 8 ns、2.3 J/cm²) 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セル中の表面付近の逆ミセル内部では 79°C、サンプル全体の逆ミセルの平均で 55°C、溶媒も含めたサンプル全体に熱が行き渡るとすると 9°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、温度上昇に伴うラマンスペクトルの変化を観測した。また、比較のため定常的に温度を上昇させた場合の試料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。10 倍の対物レンズを用い、CCD カメラにより画像を得た。

【結果と考察】近赤外光照射に伴う試料の画像の変化を図 1 に示す。近赤外光照射後 1 μs 程度で多数の気泡が発生し、その後集まりながら成長して数 100 μs 程度で崩壊する様子が見られた。これは逆ミセル内の水が沸騰し、それに伴う逆ミセルの崩壊、再形成が起きていることを示していると考えられる。

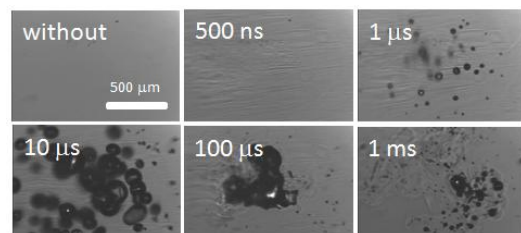


図 1: 近赤外光照射に伴う試料の画像の変化。各画像の左上に遅延時間を示した。

25°Cおよび55°Cの試料のラマンスペクトルとそれらの差スペクトルを図2に示した。2800 cm⁻¹から3000 cm⁻¹にかけて観測された鋭いピークはAOTのCH伸縮振動に、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逆ミセル中の水のOH伸縮振動に対応していると報告されている[1]。水の場合、OH伸縮振動に対応するピークは温度変化な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おり[2,3]、逆ミセル中の水も同様に変化することが予想される。差スペクトルをみると、温度の上昇に伴って3200 cm⁻¹付近の強度が減少、3550 cm⁻¹付近の強度が増加している。これは温度上昇に伴って水分子間の水素結合のネットワークが平均的に弱まっているためと考えられる。

次に近赤外光パルスを試料に照射した後、いくつかの遅延時間で測定したラマンスペクトルおよび遅延時間・100 nsを基準とした差スペクトルをそれぞれ図3に示した。近赤外光照射に伴い3200 cm⁻¹付近の強度が減少、3550 cm⁻¹付近の強度が増加し、定常的に温度を上昇させた場合と同様の変化を示していることがわかる。またスペクトルの時間変化を定量的に見積もるために、差スペクトルに現れた微分型ピークの最大値と最小値の差 $\Delta\Delta I$ をとり、遅延時間に対してプロットしたものを図4に示した。近赤外光照射後20 ns程度で $\Delta\Delta I$ が急激な上昇を示し、この結果は近赤外光パルス照射に伴う逆ミセル内部での水素結合に関する変化がパルス幅内で終了していることを表わしている。

発表ではシャドウグラフ法により得た試料の画像の変化とラマンスペクトルの変化との対応について考察し、逆ミセルの構造変化に関する詳細な議論を行う。

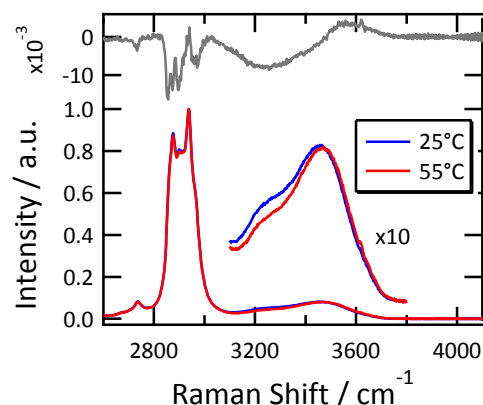


図2: 25°Cと55°Cでの水-AOT逆ミセル溶液のラマンスペクトルと25°Cを基準とした差スペクトル

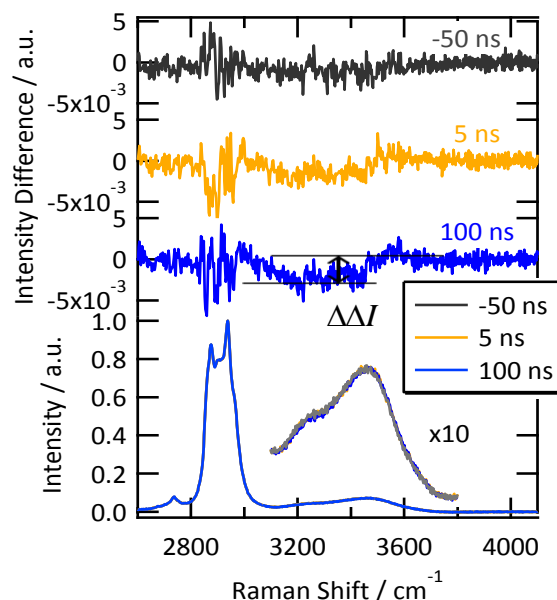


図3: 近赤外光照射に伴うラマンスペクトルと100 nsを基準とした差スペクトル

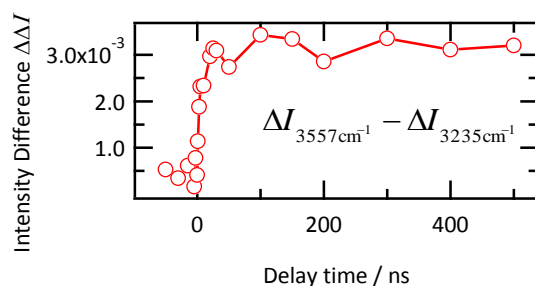


図4: 遅延時間に対する $\Delta\Delta I$ の変化

[1] Z. Lai, and P. Wu, *J. Mol. Struct.* 2008, 883, 236.

[2] G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* 1967, 47, 114.

[3] A. Takamizawa, S. Kajimoto, J. Hopley, K. Hatanaka, K. Ohta and H. Fukumura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 888.