

2P061

共振増強液滴ラマン分光法による  
アルコール分子の動的界面吸着過程の観測

(学習院大学 自然科学研究科) ○木原靖人, 浅見祐也, 河野淳也

Adsorption dynamics of alcohol molecules onto air/water interface  
of liquid droplet observed by cavity enhanced Raman spectroscopy  
(Gakushuin Univ.) ○Yasuhito Kihara, Hiroya Asami, Jun-ya Kohno

【序論】アルコールは分子内に親水基と疎水基を持つため、水溶液の気液界面に対して親水基を液相側、親水基を気相側へ向けて吸着する。この界面の状態はアルコール分子の吸着に伴って時間と共に変化すると推測されるが、この時の動的な構造変化に関しては十分な理解が為されていない。これまで界面への分子の吸着過程を解明する手法として、二次の非線形光学過程を利用した和周波発生分光法[1]が用いられてきたが、液滴ではこれに代わる手法として共振増強液滴ラマン分光法が利用できる。共振増強液滴ラマン分光法とは、微小液滴にレーザーを照射すると液滴界面で光が共振し、定在波が生じることによってその強度が増強されることを利用した分光法である。このことから同法によって、液滴界面の構造変化を観測することができると考えられる。本研究ではこの手法を用いて、アルコール分子が界面吸着する際の動的な挙動と、その濃度依存性を測定した。

【実験】図1に実験装置の概略図を示す。液滴ノズルから生成された直径 70  $\mu\text{m}$  の液滴にパルスレーザー(532 nm, 6.0 mJ/pulse)を照射した。本研究では、Nd:YAGレーザーの二倍波を入射光として用いた。得られたラマン散乱光をレンズで集光し分光器に導入した。その際、レイリー散乱光はカラーフィルター(HOYA, R59)を用いて除去した。検出器には CCD カメラを用い、レーザーパルスごとにラマンスペクトルを測定した。液滴生成とレーザーのタイミング調整は遅延信号発生器(Stanford, DG645)を用いて行った。本研究では、試料としてメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールの水溶液を用いて、これらの液滴界面吸着過程をラマン信号の経時変化として観測した。

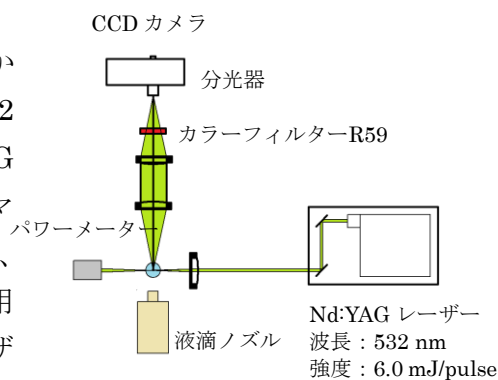


図 1. 実験装置の概略図.

【結果】液滴生成から 9 ms 後の 20 %メタノール水溶液の共振増強液滴ラマンスペクトルを図 2 に示す。ラマンシフト 3200~3500  $\text{cm}^{-1}$  のバンドと 2920~2960  $\text{cm}^{-1}$  のバンドはそれぞれ OH 伸縮振動と CH 伸縮振動に帰属できる。ラマンスペクトルは液滴共振増強の効果によって離散的になっている。液滴生成からレーザーを照射するまでの時間(経過時間)を変えていき、CH バンドと OH バンドの面積強度比(CH/OH)の 100 ショットの平均値を算出した。

CHバンドの強度はアルコール分子、OHバンドの強度は水分子に依存するため、CH/OHは、液滴界面におけるアルコール分子の存在比を示す指標となる。図3に濃度15% v/vのメタノール水溶液、エタノール水溶液、1-プロパノール水溶液、2-プロパノール水溶液から得られたCH/OHの経過時間依存性を示す。メタノール、エタノールでは9ms、プロパノールでは12ms付近にピークを示し、その後は、いずれの試料も急激に減少した。

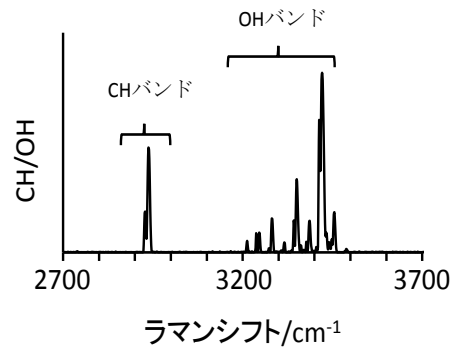


図2. 生成から9ms後の濃度20% v/vメタノール水溶液の共振増強液滴ラマンスペクトル。

【考察】図3の矢印で示したように、CH/OHが経過時間に対して増加しているのは、アルコール分子が液滴界面へ吸着し、液滴界面でのアルコール分子の存在比が増加したためだと考えられる。また、試料ごとに増加の傾向を見ると、炭素鎖が長いほど増加の仕方が緩やかである。これは、炭素鎖が長いほど疎水性が増すことにより、アルコール分子の液滴界面への移動度が増加し、界面への吸着がより早くなるためだと考えられる。また、1-プロパノールでは6ms付近、2-プロパノールでは9ms付近からわずかなCH/OHの増加が観測されている。このことは、炭素鎖の違いによる界面吸着の動的挙動への影響を示していると考えられる。一方、CH/OHが経過時間

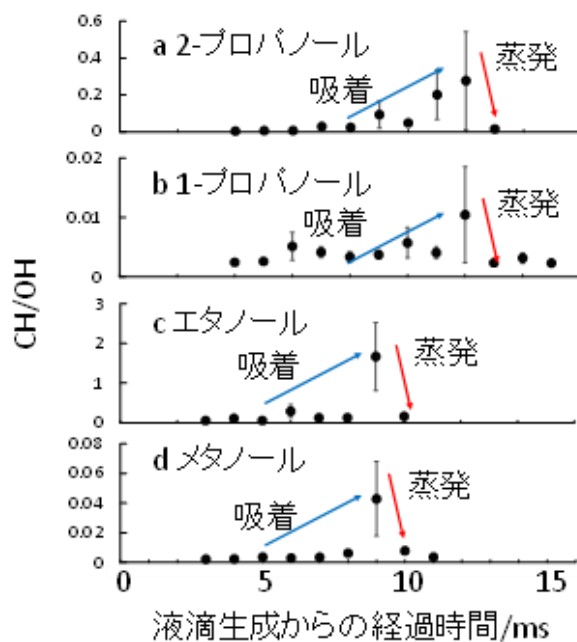


図3. アルコールの液滴界面濃度時間依存性。a:2-プロパノール水溶液, b:1-プロパノール水溶液, c:エタノール水溶液, d:メタノール水溶液。濃度はいずれも濃度15% v/vに調整した。

に対して減少しているのは、液滴界面へ吸着したアルコール分子の蒸発によって、液滴界面でのアルコール分子の存在比が減少したためだと考えられる。既に、同様の研究でメタノール水溶液の液滴表面からは、メタノールが急速に蒸発することが報告されている。[2] 一方、本研究において観測されたCH/OHは、炭素鎖長によらず1ms以内に減少した。このことから、蒸発過程にはアルコールの炭素鎖長による差異は生じないことが示唆される。本発表ではアルコール濃度依存性も含めて詳細な議論を行う予定である。

【文献】 [1] Joon Hee Jang, Francis Lydiatt, Rob Lindsay, and Steven Baldelli, *J. Phys. Chem. A* 2013, **117**, 6288-6302. [2] H.-B. Lin and A. J. Campillo, *Opt. Lett.* 1995, **20**, 1589-1592.