

3P54

CARS 分光顕微鏡によるセルロースアセテートフィルムの水含浸過程の実時間追跡

(コニカミノルタ株式会社¹, 筑波大・数理², 学際物質科学研究センター³)

藤澤 理枝¹, ○大野 智哉², 兼安 惇哉², 北 弘志¹, 加納 英明^{2,3}

Dynamical study of the water penetration process into a cellulose acetate film studied by coherent anti-stokes Raman scattering (CARS) microscopy

(Konicaminolta Inc.¹)

Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba²

Tsukuba Research Center for Interdisciplinary Materials Science³)

Rie Fujisawa¹, ○Tomoya Ohno², Junya Kaneyasu², Hiroshi Kita¹, Hideaki Kano^{2,3}

s1520330@u.tsukuba.ac.jp

【序論】セルロースアセテートフィルム (CA フィルム) は機能性光学フィルムとして液晶ディスプレイ等に応用利用されている。近年は、スクリーン用や窓用の機能を付加した CA フィルムも登場し、耐水性の向上が求められるようになってきた。そのために CA フィルムと水の相互作用のメカニズムを理解することが肝要になっている。中でも、赤外吸収分光やラマン分光をはじめとした振動分光法は、アモルファス相である CA フィルムを研究する上で優位な手法であり、過去に研究報告^[1]もなされている。しかし、従来の手法では CA フィルムと水の相互作用のダイナミクスを研究した例は少ない。そこで本研究では、Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) を用いた高速分光測定によって、CA フィルムの水含浸過程を実時間追跡し、CA フィルムと水との相互作用を研究した^[3]。

【実験方法】本研究では、CA フィルムと水の相互作用を分子レベルで解析するための手法として、当研究室で開発したマルチプレックス CARS 顕微鏡^[2]を用いた。CARS は非線形ラマン散乱の一種であり、信号強度が入射電場の強度に非線形に増大する。そのため、微弱なラマン散乱の信号を高強度に観測することができる。今回の実験においても 50 msec の露光で十分な信号強度と SN 比の CARS スペクトルを取得することができた。CARS スペクトルは最大エントロピー法 (MEM) によって解析し、 $\text{Im}[\chi(3)]$ スペクトルとしてラマンスペクトルに対応する情報を取り出すことができる。また、CARS の発生のために必要な二つの光源としては、近赤外 1064 nm に中心波長をもつ Nd:YAG レーザーをポンプ光として、広帯域の波長成分(1100 nm ~1700 nm)を持つ白色レーザー(スーパーコンティニューム光)をストークス光として用いた。ストークス光に白色レーザーを用いることによって、一度に広帯域のラマンバンドの情報を取得することができる。

【結果・考察】Fig.1 に、水含浸過程における CA フィルムの $\text{Im}[\chi(3)]$ スペクトルの経時変化(50sec 毎)を示す。その結果、CA フィルム内の C=O 伸縮のラマンバンドのレッドシフトを観測した。この結果は既報^[1]と矛盾しない。この起源として、浸入した水分子と C=O 結合との水素結合形成が考えられる。本研究では、興味深いことに 1600 cm^{-1} 付近に過渡的な振動バンドの出現を観測した。すなわち、水含浸過程初期にのみ、過渡的に出現・消滅する振動バンドが観測された。Fig.2

にそのバンドの時間変化とフィッティング結果を示す。水の浸透に伴い、装置の時間分解能程度で出現・消滅している様子がわかる。これらのラマンバンドは DFT 計算によるシミュレーションとの照合によって、浸透水の O-H 変角振動モード (1605 cm^{-1}) とピラノース環内の O-H 振動モード (1665 cm^{-1}) であることが推測された。

Fig.1 水含浸過程における CA フィルムの $\text{Im}[\chi(3)]$ スペクトルの経時変化

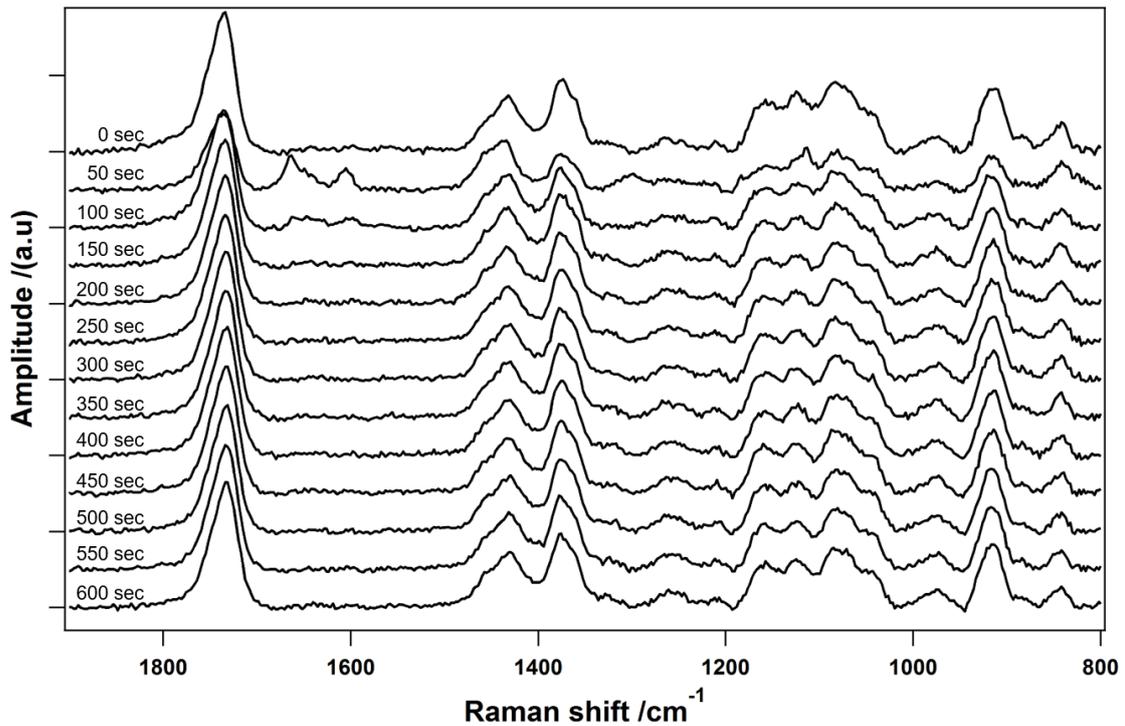
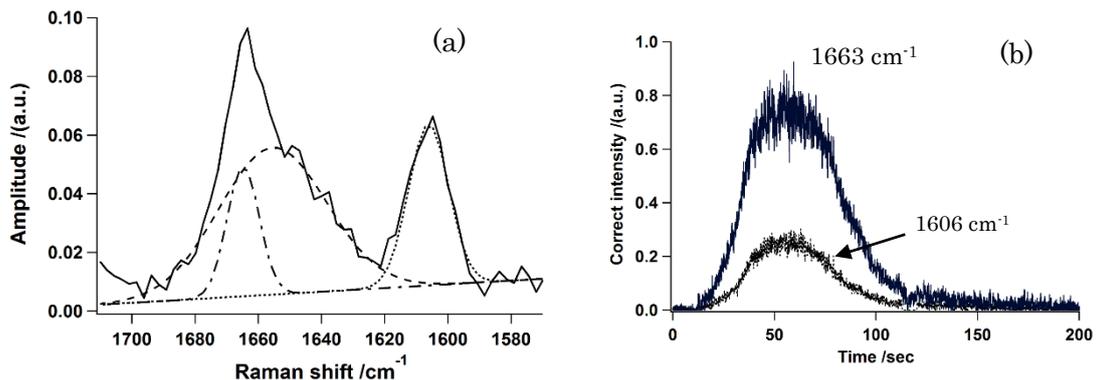


Fig.2 1600 cm^{-1} 付近に観測されたラマンバンドの(a)フィッティング(b)強度時間



【参考文献】

- [1] A. Watanabe, S. Morita, S. Kokot, M. Matsubara, K. Fukui, Y. Ozaki, *J. Mol. Struct.* 799(2006) 102
- [2] M. Okuno, H. Kano, P. Leproux, V. Couderc, J.P. Day, M. Bonn, H. Hamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 6773
- [3] R. Fujisawa, T. Ohno, H. Kano *Chemical Physics Letters* 1 July 2016