

## 共振増強ラマン散乱から見る衝突液滴界面の構造

学習院大院理

○根岸孝輔, 河野淳也

### Metastable interface of colliding liquid droplet studied by resonance enhanced stimulated Raman scattering

○Kosuke Negishi, Jun-ya Kohno

Department of Chemistry, Gakushuin University, Japan

**【Abstract】** Dynamic and reaction processes accompanying droplet collision play a major role in nature, and hence are important to be clarified. On the other hand, when a tiny droplet is irradiated with a laser light, Raman scattering light or fluorescence enhances its intensity by resonance. In this study, the resonance effect was applied to investigate an interface of the colliding droplet. Using a microscope, we observed spherical single droplet and colliding droplet of toluene. A pulsed laser (532 nm) was focused on the edge of these droplets to obtain Raman spectra. The Raman scattering intensity of the colliding droplet was much more intense than that of the single droplet. This is because the morphology and inhomogeneity at the interface of the colliding droplet facilitates enhancement of the density of the resonating light energy. Immediately after collision, a C-H stretching band was more intense than a ring breathing band. This is an opposite outcome to the single droplet. It is conceivable that orientation of toluene at the metastable interface favors the C-H stretching band.

**【序】** 液滴衝突に伴う動的過程や反応過程は自然界において大きな役割を果たしている。例えば、大気中のエアロゾル液滴は融合や化学反応をおこすことにより気候に多大な影響を与える。このため、2液滴混合による溶液反応を明らかにすることは非常に重要である。一方、微小な液滴にレーザー光を照射すると、液滴内部の表面での共振によってラマン散乱光やけい光が増強する。この光の共振は液滴の形状に大きく依存しているが、その詳細は未解明である。特に衝突液滴ではその衝突部の状態に共振が大きく影響を受けると考えられる。本研究では衝突液滴の内部構造を明らかにするために、液滴の形状と誘導ラマン散乱光発生との関係を調べた。試料としてトルエンを用い、球形単一液滴と衝突液滴の誘導ラマン散乱光及び高次誘導ラマン散乱光を観測した。

**【実験】** 図1に実験装置図を示す。顕微鏡を用いて直径約  $75\ \mu\text{m}$  の液滴を観測した。XYZステージに取り付けられたピエゾ素子駆動の液滴ノズルからトルエン液滴を生成した。白色LEDを照明とし、ストロボ画像をカラーCCDカメラにより観測した。また、液滴にNd:YAGレーザーの2倍波( $80\ \mu\text{J}/\text{pulse}$ )を集光して照射した。レーザー光は液滴に入射する前に1/2波長板を通し、偏光方向を調整して液滴に照射した。ラマン散乱光は波長537 nm以上の光のみを透過するロングパスフィルターを通して

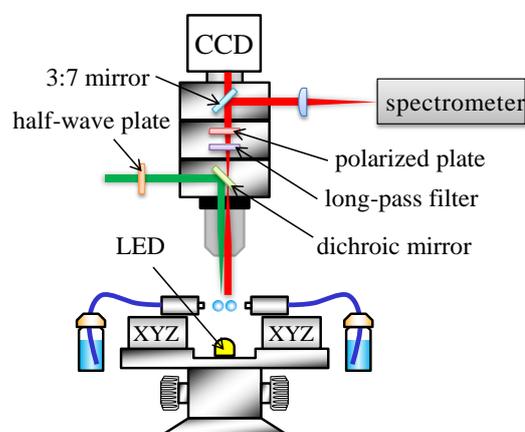


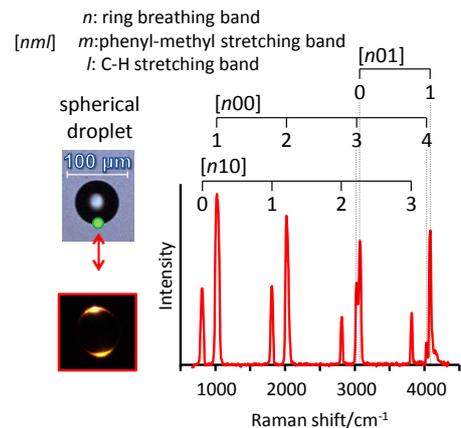
Fig 1. Experimental setup.

レイリー散乱光を除いたあと、ハーフミラーを用いて強度比 3:7 に分け、それぞれ CCD カメラと分光器に導いて画像とラマンスペクトルを同時に測定した。また、偏光板によって、ラマン散乱光の偏光方向を制限して観測した。液滴はノズルから生成した直後は歪んだ形状をとるが、減衰振動を経て、最終的に球形になる。ノズルを 2 つ使用し、その球形液滴を衝突させた。液滴同士が衝突すると衝突部は円盤状になる。球形液滴では液滴下部にレーザーを照射し、衝突液滴では衝突部の端にレーザーを照射することで、共振増強されたラマン散乱光を観測した。衝突後 10~50  $\mu\text{s}$  の範囲で測定を行った。

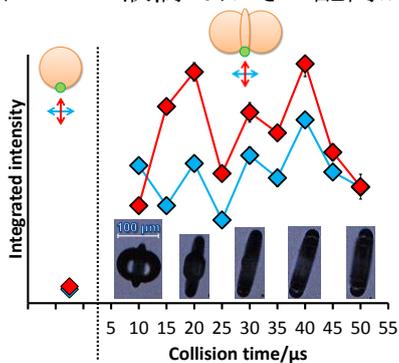
**【結果・考察】** 図 2 にトルエン球形液滴の画像とラマンスペクトルを示す。緑色の円と矢印はレーザーの照射位置と偏光方向を示す。スペクトルには 3 つの振動バンドと、それらが複合された高次光が観測された。ここで、ラマンピークを  $[nm]$  という記号を使って表す。 $n, m, l$  はそれぞれ環呼吸振動バンド、環-メチル伸縮振動バンド、C-H 伸縮振動バンドの次数を示す。

図 3 に球形液滴と衝突液滴の面積強度および衝突液滴画像を示す。プロットの色はレーザーの偏光方向を表す矢印の色と対応している。衝突液滴のラマン強度は球形液滴に比べ、最大で約 15 倍大きくなった。衝突部に準安定界面が生成され、不均一な領域となるため、衝突液滴における共振は衝突部辺縁の均一化した部分のみで進行すると考えられる。このため単一液滴よりも共振する光の密度が上がり、ラマン散乱強度も強くなる。偏光板を用いてラマン散乱の偏光を制御した結果、衝突液滴から生成するラマン散乱光は偏光方向が乱雑になることがわかった。これは衝突面に生じる準安定界面の部分で偏光方向が変化していることによると考えられる。

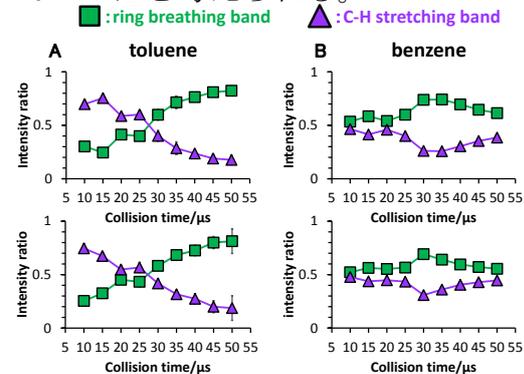
環呼吸振動バンドの 1~4 次光 ( $[100]$ ~ $[400]$ ) の面積強度の合計と C-H 伸縮振動バンドの 1 次光 ( $[001]$ ) の面積強度の強度比を図 4 に示す。2 つのラマンバンドの面積強度の合計が 1 になるように規格化し、強度比を算出した。緑色の四角プロットが環呼吸振動バンドを示し、紫色の三角プロットが C-H 伸縮振動バンドを示している。また、ベンゼンを用いて同様に実験を行った。図 4A, B はそれぞれトルエン、ベンゼン液滴の実験結果である。トルエン液滴では、液滴衝突直後、C-H 伸縮バンドが環呼吸振動よりもラマン散乱強度が強く現れることがわかった。この大小関係は、トルエンの自発ラマンスペクトルや球形液滴のラマンスペクトルとは異なっている。そして、時間経過とともに両バンドのラマン強度は自発ラマン散乱スペクトルの強度比に近づいた。一方ベンゼン液滴では、衝突直後でも、C-H 伸縮振動バンドの強度は環呼吸振動バンドよりも弱く現れた。このことから、衝突液滴に生じた準安定界面では、分子の配向があり、トルエン液滴ではその配向が緩和されていったと考えられる。



**Fig 2.** Images and Raman spectrum of single spherical droplet.



**Fig 3.** Integrated intensity of spherical and colliding droplets.



**Fig 4.** Intensity ratios of different Raman bands from (A) toluene and (B) benzene droplet.