

4P075

## 液滴衝突法を用いたラマン画像解析による化学反応の初期過程の 高感度観測

学習院大理

○鈴木崇平, 河野淳也

### High sensitivity observation of initial process of chemical reaction by droplets collision and Raman image analysis

○Shuhei Suzuki, Jun-ya Kohno

*Department of Chemistry, Gakushuin University, Japan*

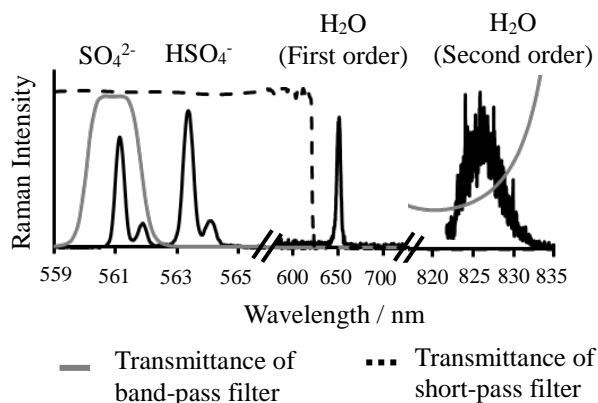
**【Abstract】** Initial steps of chemical reactions between two different solutions are of importance in chemistry. In the initial steps, chemical reactions proceed at the interface of two solutions. Therefore we have employed a droplet collision which allows us to selectively observe the liquid interface by a cavity enhanced Raman spectroscopy. However we have not succeeded in observing chemical reaction in the very early stage of the droplet-collision reaction because cavity enhancement does not occur. In the present study, we aim to observe the initial step of a neutralization reaction of 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 1 M NH<sub>3</sub> by a Raman image analysis. The image measurement is more sensitive than spectral analysis because there is no loss of the Raman scattered light by a grating or a slit. We first confirmed the linearity of the Raman image intensity and the Raman spectral intensity of the product species. Then, we observed a spontaneous Raman scattering image of the product species, which allows us to observe the initial step of the reaction.

**【序】** 化学反応の初期過程を理解することは化学において非常に重要である。しかしながら反応は試料溶液が接触した瞬間から開始するため反応初期過程の観測は困難である。そこで、液滴衝突と共振増強を組み合わせた分光法が用いられている<sup>[1]</sup>。共振増強とは球形液滴にレーザーを照射した際に起こる増強であり、液滴内側で散乱光が反射し共鳴することによりラマン強度や蛍光強度を著しく増強させるものである。この効果によって衝突液滴界面の分光を高感度に行うことが可能である。しかしながら共振増強が起こらない反応最初期の段階では、共振増強が起こらないためにラマン散乱光強度は低く、スリットや回折格子による散乱光の損失が大きいスペクトル測定は難しい。本研究は化学反応の進行をラマン画像から観測することを目的とする。0.5 M 硫酸水溶液液滴と 1 M アンモニア水溶液液滴を衝突させ、界面を共振増強ラマン分光することで中和反応の観測を行った。衝突液滴界面にレーザーを照射し、複数の光学フィルタを用いることで反応生成物のみからのラマン散乱光を選択的に画像化し、同時にスペクトルを観測した。その結果、画像からの反応生成物の定量に成功した。また共振増強が起こらない条件でラマン画像を観測するため、より高感度のカメラを導入し、自発ラマン散乱光の画像観測を試みた。その結果、水単一液滴の自発ラマン散乱光と衝突液滴中の反応生成物の自発ラマン散乱光の画像化に成功した。

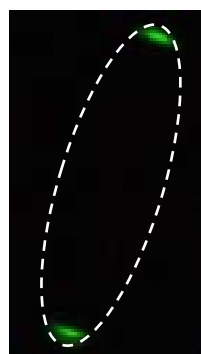
**【実験】** ピエゾ素子駆動の液滴ノズルを用いて 0.5 M 硫酸水溶液と 1 M アンモニア水溶液を直径約 75 μm の液滴として生成し、これらを衝突させて実験を行った。Nd:YAG レーザーの第二高調波 (850 μJ / pulse, 532 nm) を対物レンズで集光し、衝突から 30, 140, 240 μs 後の扁平形衝突液滴の界面に照射した。得られたラマン散乱

光は 7:3 ミラーを用いて分光器と CCD カメラにそれぞれ 7:3 の割合で導入し、共振増強されたラマン画像とスペクトルの同時観測を行った。CCD カメラの手前に 561 nm の狭帯域バンドパスフィルタ、633 nm のショートパスフィルタを設置することで反応物である  $\text{HSO}_4^-$  のラマン散乱光、水のラマン散乱光の 1 次光及び 2 次光を除去し、生成物である  $\text{SO}_4^{2-}$  のラマン散乱光のみが画像観測されるようにした。自発ラマン画像を観測する際は 7:3 ミラーを用いずに実験を行った。

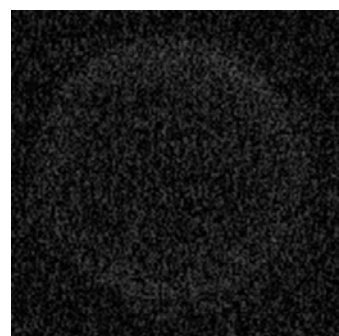
**【結果・考察】** 硫酸-アンモニア衝突液滴(559-565 nm)、水衝突液滴(600-835 nm) から得られたラマンスペクトルと光学フィルタの透過率の関係を図 1 に、スペクトルと同時に観測した共振増強ラマン画像を図 2 に示す。スペクトルでは  $\text{SO}_4^{2-}$  の対称伸縮振動(561 nm)、 $\text{HSO}_4^-$  の対象伸縮振動(563 nm)、水の OH 伸縮振動の 1 次光(650 nm)、及び 2 次光(825 nm)が観測された。図 2 から、ショートパスフィルタ、バンドパスフィルタの存在により生成物である  $\text{SO}_4^{2-}$  由来のラマン散乱光のみを得られることがわかる。画像の明るさから算出した散乱光強度とスペクトルから算出した生成物の面積強度の間には線形の関係があった。この結果は、本手法によってラマン画像からラマン強度を定量的に算出することが可能であることを示している。さらに CCD カメラを高感度 CMOS カメラに変更し、励起光を共振増強が起らない条件にして自発ラマン散乱光の画像化を行った。水単一液滴の測定をする際には、レイリー散乱光を除去するためのロングパスフィルタ 2 枚を用いた。水の単一液滴から得られた画像を図 3 に示す。液滴全体から光が均一に見られ、自発ラマン散乱光が観測されたことがわかる。一方、バンドパスフィルタとショートパスフィルタを用いて、硫酸-アンモニア衝突液滴の観測を行った。得られた画像を図 4 に示す。液滴の混合部全体からのラマン散乱光が見られ、反応生成物である  $\text{SO}_4^{2-}$  の自発ラマン散乱光であることがわかる。今後は共振増強の起らない反応最初期にいて反応速度の観測を行う予定である。



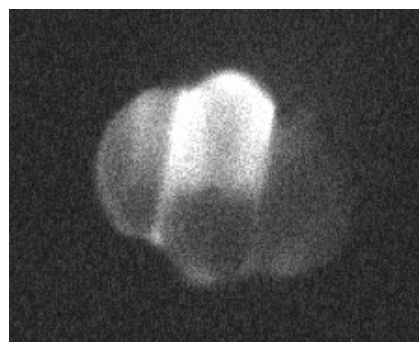
**Fig.1.** Relation between Raman spectrum from colliding droplet and transmittance of optical filters.



**Fig.2.** Cavity enhanced Raman image from  $\text{SO}_4^{2-}$  in the colliding droplet.



**Fig.3.** Spontaneous Raman image of single water droplet.



**Fig.4.** Spontaneous Raman image from  $\text{SO}_4^{2-}$  in the colliding droplet.

### 【参考文献】

[1] Kazuma Anahara and Jun-ya Kohno *J. Phys. Chem B*, **2017**, *119* (42), pp 9895–9901.