

## 真空中で蒸発冷却された液滴の温度測定

(九大院理) ○安東航太, 荒川雅, 寺寄亨

### Spectroscopic thermometry of a liquid droplet evaporatively cooled in a vacuum

(Kyushu University) ○Kota Ando, Masashi Arakawa, Akira Terasaki

**【序】** 真空中への液体導入により、近年、水和電子の光電子分光や液体水分子の X 線吸収分光が可能となり、高精度な気相分析手段を液相化学に適用する機運が高まっている。また、真空中でのみ生成が可能な物質を液相に導入して結晶化するなど、物質合成の新たなアプローチとしても注目されている。真空中の液体は、蒸発に伴う冷却効果（蒸発冷却）で速やかに温度が低下する。例えば純水の場合には、蒸気圧が比較的高いため蒸発冷却効果が大きく、直径 60  $\mu\text{m}$  の水液滴がおよそ 10 ms で凍結する。一方で、水よりも蒸気圧が 2 桁ほど低いエチレングリコール (EG) では、イオントラップを用いた液滴の観察実験から、数十秒にわたり真空中でも液相を保持していることが見だされた[1]。その際、蒸発冷却効果は室温からの熱輻射など比較的小さな加熱効果と拮抗し、温度が一定に保たれることが示唆された。蒸発冷却を受ける液滴の温度は、液体の蒸発速度と蒸発エンタルピー、熱容量より見積もることができるが、液体の種類や状況に応じた正しい補正を計算中に組み込むことは容易ではなく、温度の正確な見積もりは測定によるほかない。液体に直接接触することのできない真空中では、分光法による間接的な温度測定が手段の一つである。これまでラマン分光法により真空中の水液滴の温度を測定した例が報告されている[2]が、これはスペクトル中の O-H 伸縮バンドに温度依存性があることを利用している。水と同様に OH 基をもつ EG であれば、同様の温度測定が可能であると考えられる。本研究では光学セル中の EG のラマンスペクトルを測定して温度依存性を捉え、真空中にトラップした液滴の温度測定への応用を試みた。

**【実験】** ラマンスペクトルの測定は、乾燥窒素を満たしたアクリル製ハウジングに液体試料の入った光学セル（光路長 10 mm）を静置して行った。乾燥窒素の配管を液体窒素で冷却したエタノールに浸し、一定流量 (3 atm L min<sup>-1</sup>) の冷却された乾燥窒素をハウジング中に流して液体試料を冷却する構造とした。EG の温度測定には熱電対を用い、測定誤差は $\pm 1$  K 以下であった。励起用の連続レーザー光 (532.4 nm, 215 mW) はハウジングの壁面に開けた直径 3 mm の穴を通して導入した。レーザー導入部と垂直な壁面に開けた直径 13 mm の穴を通過したラマン散乱光を F 値 2.6 のレンズで集光し、ノッチフィルターで励起光を除去した後に分光器に取り込んでラマンスペクトルを得た。分光器の波数分解能はおよそ 60 cm<sup>-1</sup> であった。また、信号の積分時間は 1 秒、積算回数は 10 回とした。

**【結果と考察】** まず、EG のラマンスペクトルを測定し、870、1060、1270、1450、2930、3350  $\text{cm}^{-1}$  を中心波数とする 6 本のバンドを確認した。レーザー出力の不安定性によるスペクトルの強度揺らぎを補正するために、100–4000  $\text{cm}^{-1}$  までの積分強度が各測定で同じになるように規格化し、259–292 K の範囲でスペクトルの温度依存性を観察した。全てのバンドは温度に依存して強度が増加、または減少する傾向にあったが、OH 基の伸縮振動に由来する 3350  $\text{cm}^{-1}$  のバンドのみ図 1 に示すようなピーク位置のシフトが見られた。ピークシフトは、3380  $\text{cm}^{-1}$  付近の波数を境界に、高温ほど低波数側 (3070–3380  $\text{cm}^{-1}$ ) の強度が減少し、高波数側 (3380–3700  $\text{cm}^{-1}$ ) の強度が増大する挙動として現れた。そこで、高波数側と低波数側の積分強度比  $\Sigma_L/\Sigma_H$  を各温度で計算し、その対数値を温度の逆数に対してプロットしたところ、良い線形性が得られた。これは OH 基の伸縮振動に 2 状態が存在し、その占有比がボルツマン分布に従って温度変化していると捉えることができる。以上の結果より、EG のラマンスペクトルから温度の測定が可能であることを示した。

次に真空中にトラップした直径 40–60  $\mu\text{m}$  の EG 液滴のラマンスペクトルの測定を試みた。しかし、真空中にトラップした液滴は直径およそ 1 mm の空間で 3 次元的な周期運動を繰り返しており、スポット径 100  $\mu\text{m}$  まで集光したレーザーを照射することは容易ではなかった。そこで、液滴が静止する大気中のトラップでレーザーを照射し、ラマンスペクトルを測定した。その際、液滴からの Mie 散乱がラマン散乱光と同時に分光器に入射し、ノッチフィルターでも励起光を完全には除去できず、図 3 のように比較的強いベースラインが検出された。今後、真空中でも液滴を静止させ、かつスペクトルのベースラインを補正する方法を検討する必要があると考えている。

[1] Kota Ando, Masashi Arakawa, and Akira Terasaki, *Chem. Lett.*, doi:10.1246/cl.160381, in press

[2] J. D. Smith, C. D. Cappa, W. S. Drisdell, R. C. Cohen, and R. J. Saykally, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12892

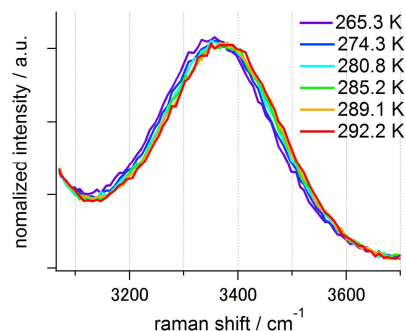


図 1. エチレングリコールのラマンスペクトル中に現れる O–H 伸縮バンドの温度変化

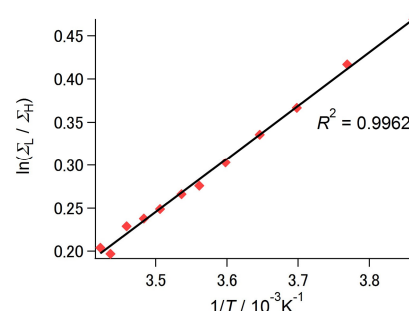


図 2. 高波数側と低波数側の積分強度比  $\Sigma_L/\Sigma_H$  の対数値を温度  $T$  の逆数に対してプロットした図

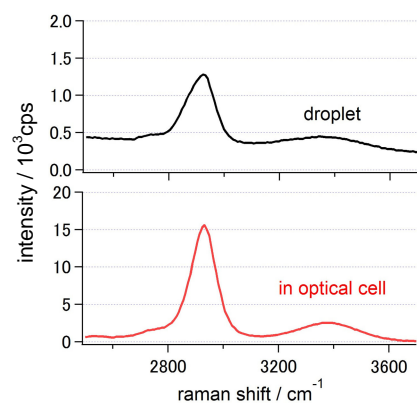


図 3. 液滴と光学セルに入れた試料とのラマンスペクトルの比較