

共振増強液滴ラマン分光法を用いた
水溶液界面におけるアルコール分子の蒸発および吸着過程の観測
(学習院大院・理) ○木原靖人、浅見祐也、河野淳也

Evaporation and subsequent adsorption of alcohol molecules
at the air/water interface observed by cavity enhanced Raman spectroscopy
(Gakushuin University) ○KIHARA, Yasuhito; ASAMI, Hiroya ; KOHNO, Jun-ya

[序論] アルコール水溶液界面でのアルコール濃度は、アルコール分子の蒸発と吸着に伴って動的に変化する。この濃度変化は、アルコール水溶液界面では表面張力、屈折率、温度等の様々な物理量に直接影響を与える。したがって、アルコール水溶液界面の動的な物性評価を行う際には、アルコール濃度の時間変化を明らかにする必要がある。微小液滴にレーザーを照射すると、液滴内で発生した光が液滴表面で定在波を形成することによってその強度が増強する。この現象を利用して液滴表面の分子のラマンスペクトルを観測する手法を共振増強液滴ラマン分光法と呼んでいる。同法によれば、液滴表面近傍の CH や OH 基の存在比を感度良く測定することができる。そこで本研究では、同法を用いてアルコール水溶液液滴表面のアルコール濃度の時間変化を明らかにし、アルコール分子の動的過程について考察した。

[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照射のタイミングは遅延信号発生器(Stanford, DG645)と液滴ノズル位置の調整により行った。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、これらアルコール分子の液滴表面における濃度変化を、ラマン散乱強度の時間変化として観測した。

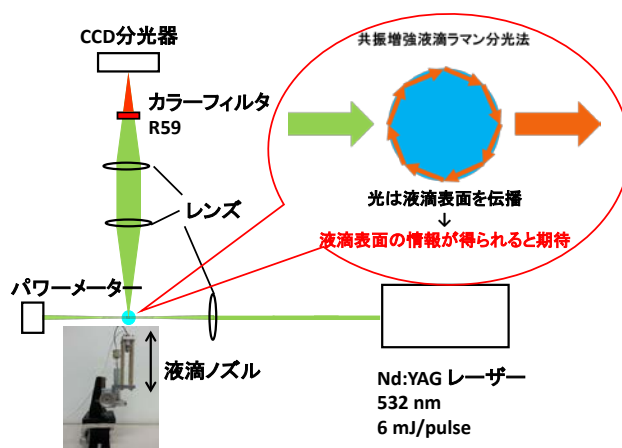


図 1 実験装置概略図

[結果] 液滴生成から 3 ms 後の 8.5 % 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を図 2 に示す。ラマンシフト $3360\sim 3600\ \text{cm}^{-1}$ のバンドと $2970\sim 3030\ \text{cm}^{-1}$ 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経過時間を変えて測定を行い、各時間ごとに 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の濃度に依存するため、その面積強度比 CH/OH は液滴表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 8.5 % v/v のメタ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。液滴生成から 3 ms から 4 ms にかけて CH/OH は減少、その後 6 ms 付近から CH/OH は増加した。

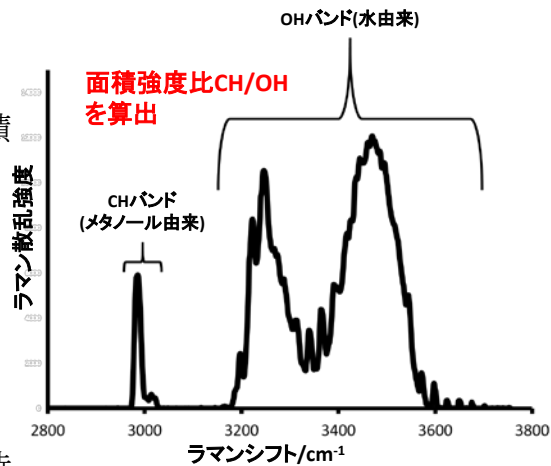


図 2 液滴生成から 3 ms 後の 8.5 % v/v メタノール水溶液の共振増強液滴ラマンスペクトル

[考察] 図 3 において、CH/OH が経過時間に対して減少しているのは、メタノール分子が蒸発し、液滴表面でのメタノール分子の存在比が減少したためであると考えられる。減圧条件下におけるメタノール水溶液液滴表面からのメタノール分子の蒸発に関する先行研究 [1] があり、メタノール分子の蒸発が液滴生成から 4 ms 程で終息することが報告されている。本研究においても同様の結果が得られ、大気圧中でもメタノール分子の蒸発が同様の時定数で進行することが分かった。一方、6 ms 以上の経過時間において CH/OH が経過時間に対して増加しているのは、メタノール分子が疎水性を駆動力として液滴表面に吸着をすることにより、液滴表面でのメタノールの存在比が増加したためであると考えられる。動的表面張力の報告 [2] によれば、オクタノール水溶液の表面吸着は 6 ms 程度の時定数で進行する。また、その吸着速度はプロパノールにおいてもほぼ同じである。このことから、本研究において 6 ms 以降に CH/OH の値が増加するのは、アルコール分子が表面に吸着するためであると考えられている。一方、同報ではメタノール、エタノール水溶液の動的表面張力についての結果は示されていない。これは、これらの分子が界面活性を示さないことによる。本研究においては、溶液表面における分子の存在量を観測しているため、メタノール、エタノールについても界面吸着が進行することを明らかにできた。発表では、アルコール分子の液滴内での動的な挙動をモデル化し、定量的な解析を行った結果について報告する。

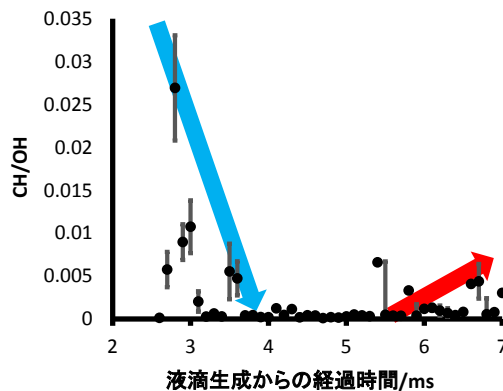


図 3 8.5 % v/v メタノール水溶液の CH/OH の経過時間依存性

[文献] [1] R. J. Hopkins and J. P. Reid, *J. Phys. Chem. A* 2005, **109**, 7923-7931. [2] G. Bleyss and P. Joos, *J. Phys. Chem.* 1985, **89**, 1027-1032.