

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：32606

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05391

研究課題名(和文)衝突液滴による高次誘導ラマン散乱増強を利用した溶液界面ダイナミクスの解明

研究課題名(英文) Dynamics of solution interface investigated by multiorder stimulated Raman scattering in colliding droplet

研究代表者

河野 淳也 (Kohno, Jun-ya)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号：90557753

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：液滴は高いQ値を持つ光キャビティとして働く。本研究では、単一液滴および衝突液滴にパルスレーザー光を照射し、液滴内で共振増強するラマン散乱光を観測した。このとき、液滴内ではラマン散乱光を励起光とするラマン散乱(高次誘導ラマン散乱)がおこる。液滴での高次誘導ラマン散乱光の生成、および衝突液滴によるさらなる増強の機構を明らかにするため、高次誘導ラマン散乱の生成時間波形を観測した。その結果、単一液滴では液滴内の光伝播過程で誘導ラマン散乱光が増強していくが、衝突液滴では高次光ほどラマン散乱光発生時間が短くなる傾向があることがわかった。これは、衝突液滴の形状のもつ非常に強い光増強効果に由来している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の目標は、溶液混合反応の初期過程を明らかにすることである。そのため、液滴衝突界面の分光研究法を開発し、精密化した。液滴の衝突部分は、高いQ値を持つ光キャビティとなる。本研究では、衝突液滴界面へのレーザー光照射により生成する高次誘導ラマン散乱光の生成機構を、スペクトルと時間波形の同時観測から調べた。その結果、衝突液滴の形状は、時間波形からも非常に強い光増強効果を示すことが明らかとなった。本研究により、液滴混合反応の全貌を初期過程から明らかにする手法が開発できた。液滴衝突反応は大気エアロゾル、燃料燃焼反応などで重要な役割を果たしており、これらの反応の基礎過程の理解への貢献が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Droplets act as optical cavities with high Q-values. In this study, we observed resonance-enhanced Raman scattered light from single droplets and colliding droplets by irradiation of pulsed laser light. The resonance enhancement results in the generation of multiorder stimulated Raman scattering (SRS). In order to clarify the mechanism of the generation of the multiorder SRS in the droplet and its further enhancement by the colliding droplet, temporal waveforms of the multiorder SRS was observed. We found that the generation time of the multiorder SRS in the single droplet increases with an increase in the order, which is explained by the sequential generation of the SRS by the previous order SRS light. We also found that the generation time tends to be shorter for colliding droplets than for single droplets. This is due to the very strong light-enhancing effect of the shape of the colliding droplet.

研究分野：物理化学

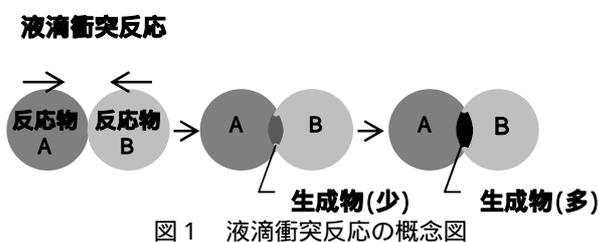
キーワード：衝突液滴 高次誘導ラマン散乱

## 1. 研究開始当初の背景

溶液反応機構の研究は化学の中心をなす重要な課題である。溶液の化学反応は、有機合成反応や生体反応、あるいは溶液の成分分析など、化学のあらゆる分野において中心的役割を果たす。溶液は短距離の秩序と長距離の無秩序が共存する複雑な系であるが、溶液反応は高選択性・高収率という一様・単純な結果を示すことが多い。溶液反応は、分子のふるまい(短距離)から巨視的性質(長距離)を考える物理化学の絶好の研究対象である。

これまでの機器、手法による溶液反応機構研究では、2液混合反応の初期過程の高速観測は困難であった。超高速レーザーの開発、発展に伴って、溶液内の超高速反応過程がフェムト秒、ピコ秒の時間分解能で研究されている。しかしこの手法では均一系光化学反応しか観測できず、一般的な2液の混合による反応には適用できない。従来、2液混合反応の解析はストップフロー法によって行われてきたが、2液混合のための100~1000 μsの不感時間が避けられない。このため、化学において最も一般的な2液混合反応については、初期過程の高速観測は行われてこなかった。

このような背景の中、これまでの研究では、液滴衝突による反応誘起とその追跡によって、2液混合反応をマイクロ秒という高い時間分解能で観測できることを示した。(図1)



液滴衝突反応は、地球化学、燃焼科学などにおいて解明が期待されている反応でもある。地球大気において、エアロゾル表面の反応が重要な役割を果たしていることが近年明らかとなっている。また、ディーゼルエンジンから排出されるススは、燃料が液滴として燃焼することによって生成する。液滴衝突による反応の全貌を、衝突界面反応を含む初期過程から定量的に明らかにすることは、このような広範囲の分野に波及する重要な課題である。

## 2. 研究の目的

本研究は、溶液混合反応の初期過程を明らかにすることを目的とする。そのため、精密に制御した微小液滴の衝突によって溶液混合反応を誘起し、反応過程を分光学的に解析する。2つの液滴の衝突界面を高い時間分解能で観測することによって反応過程を観測する。これまでの研究により、衝突液滴は高い共振増強能をもち、高次誘導ラマン散乱を効率的に生成することが見出された。本研究提案では、その高次誘導ラマン散乱生成機構を明らかにし、それを踏まえて相溶性溶液界面のダイナミクスという未踏の分野を開拓する。

本研究では、液滴衝突反応研究に高次誘導ラマン散乱光観測を取り入れ、精密化する。これまでの研究では、液滴の精密制御によって、液滴衝突過程をマイクロ秒の時間分解能で詳細に観測できることを示した(Kohno et al, Chem. Phys. Lett. 2013, 図2)。また、液滴衝突を用いて相溶性の溶液界面における反応過程を解明した。

(Kohno et al, J. Phys. Chem. B 2015,

Chem. Lett. 2015, J. Phys. Chem. B

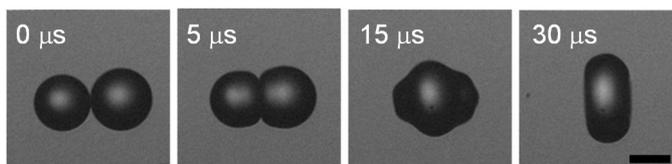


図2 水液滴の衝突過程

2017.) 液滴の混合による化学反応は、レーザートラップを利用した分光観測や微小流路による液体内の観測などの観測例があるが、液滴衝突に付随して進行する化学反応を実時間で追跡する応募者の手法は、感度、時間分解能および測定のスループットの点で他の手法を凌駕した。本研究では、これをさらに発展させ、高次誘導ラマン散乱光の導入による精密解析をめざす。

衝突により反応を誘起した液滴の高次誘導ラマン散乱を測定することにより、溶液状態と反応の進行を同時に精密測定することが可能となる。高次誘導ラマン散乱は、非常に強いラマン散乱光が媒質内で生成したとき、そのラマン散乱光がさらにラマン散乱を誘起し、新たなラマン散乱光が生成する過程である。(図3)

これまでの研究で、四塩化炭素の衝突液滴において、高次誘導ラマン散乱が著しく増強する現象を見出した。(Kohno et al, J. Phys. Chem. A 2018, 図4)

高次誘導ラマン散乱とは、ラマン散乱光が非常に強いために、ラ

マン散乱光を励起光とするラマン散乱が生じる非線形過程である。衝突液滴界面は曲率が大きいいため、光の閉じ込め密度が高まることが高次誘導ラマン散乱増強の原因であると予測した。(図5) 高次誘導ラマン散乱は、特定のラマン散乱が繰り返し励起されること、低振動数ラマン散乱が励起レーザー光の波長と大きく異なる波長に生成することなどから、溶液中の分子の構造やダイナミクスの解明に適している。低振動数ラマン散乱光の生成については、ベンゼンを用いた予備実験においてすでに明瞭に観測されている。広い展開が期待できる高次誘導ラマン散乱光の生成機構を明らかにすることは、溶液研究を展開するうえで必須の基盤となる。

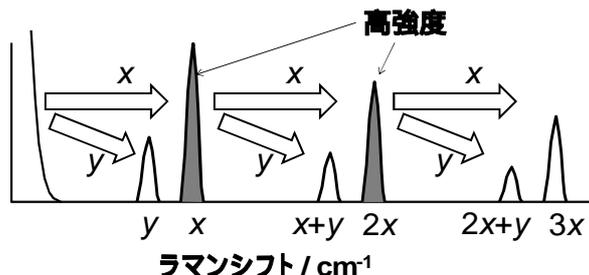


図3 高次誘導ラマン散乱

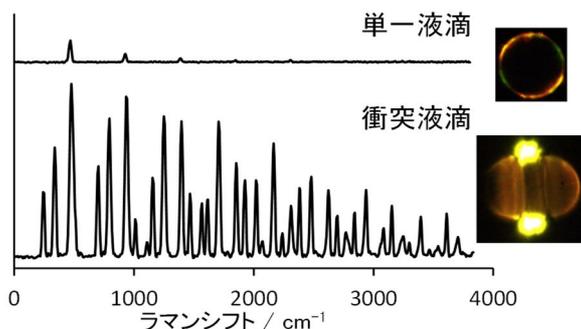


図4 四塩化炭素液滴より得られるラマン散乱光のスペクトルと画像

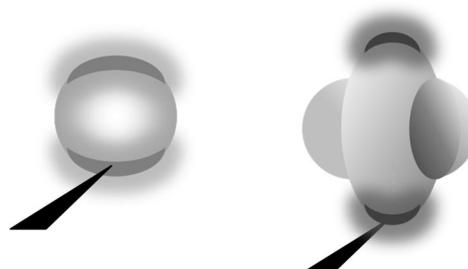


図5 単一・衝突液滴における光の密度

### 3. 研究の方法

広帯域のオシロスコープと精密遅延発生器を導入し、高次誘導ラマン散乱のバンドごとの時間プロファイルを測定した。開発した高次誘導ラマン散乱波形観測装置を図6に示す。直径75  $\mu\text{m}$  の  $\text{CCl}_4$  単一液滴、衝突液滴の実験を行なった。Nd:YAG レーザー(532 nm, 180  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ )を対物レンズで集光して液滴に照射した。レイリー散乱光をロングパスフィルターで除去し、ラマン散乱光を7:3 ミラーで分離し、それぞれ分光器(iHR550)と CCD カメラに導入した。導入した光は分光器で波長選別し、光電子増倍管、増幅器、オシロスコープ(MSOX3102A)を用いて時間波形を観測した。また、レーザー光の散乱光を長さ120 m のファイバーを通して分光器の検

出器に導入し、レーザーとラマン散乱光の時間波形を同時観測した。

液滴の位置には、測定回ごとに若干の位置のずれがあり、それがスペクトルと時間波形の違いとなって表れた。レーザーが液滴内に効率よくカップリングする場合には次数の大きな高次誘導ラマン散乱が生じ、時間遅延が小さくなる傾向がある。この現象を定量的に解析するため、高次誘導ラマン散乱光のスペクトル

と時間波形を同時測定した。液滴から生じるラマン散乱光をハーフミラーによって2つに分け、それぞれを多波長同時測定分光器と時間波形測定装置へ導入し、レーザーショットごとに同時にPCへ取り込んだ。

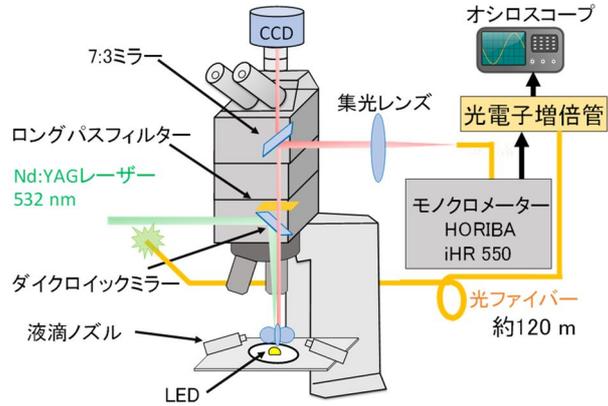


図6 開発した高次誘導ラマン散乱波形観測装置

#### 4. 研究成果

(1) 高次誘導ラマン散乱波形観測装置の開発：1 GHz の帯域をもつオシロスコープ MSOX3102A を導入し、高次誘導ラマン散乱のバンドごとの時間プロファイルを測定した。ラマン散乱光は、原理的に励起光と同じ時間プロファイルをもつ。したがって、高次誘導ラマン散乱光の時間プロファイルは、液滴内部での光の伝播をそのまま示している。多くの高次ラマン散乱光を含む光から、分光器を通してひとつのラマンバンドを切り出した。この光を光電子増倍管などの高速光検出器に導入し、その時間波形を観測した。(図7) 信号は、レーザーに対して数 10 ns の遅延時間を持ち、数 10 ns 程度の減衰定数をもつ波形となった。

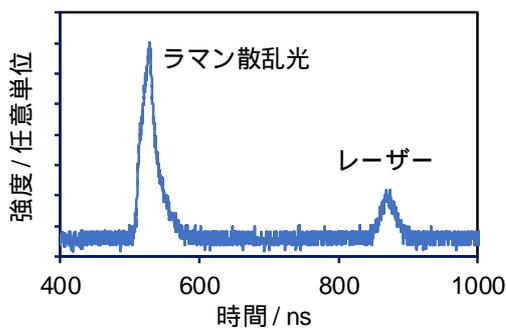


図7 ラマン散乱光とレーザー光 (時間基準) の時間波形

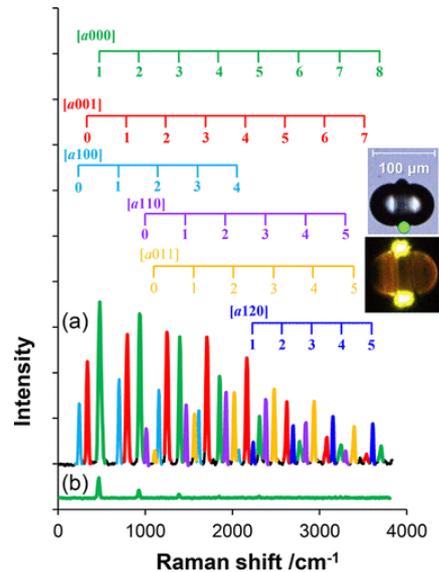


図8 四塩化炭素液滴の高次誘導ラマンスペクトル

(2) 高次誘導ラマン散乱光生成機構の解明：開発した装置を用いて、四塩化炭素の単一液滴、衝突液滴から生じる高次誘導ラマン散乱光の時間波形を観測した。ラマンバンドごとに遅延時間、減衰時間を観測し、ラマン散乱の次数、振動モードとの関連を求めた。CCl<sub>4</sub> 単一および衝突液滴から得られたラマンスペクトルを図8に示す。CCl<sub>4</sub>は  $\nu_1$ :C-Cl 全対称伸縮( $\approx 480 \text{ cm}^{-1}$ ),

$\nu_2$ :C-Cl 非対称伸縮( $\approx 240\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_3$ :C-Cl 縮重伸縮( $\approx 770\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_4$ :C-Cl 縮重変角( $\approx 340\text{ cm}^{-1}$ )の4つの振動モードを持つ。高次誘導ラマンスペクトルには、これらのモードを複数含むピークが観測される。これらのピークが含む  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$  モードの数がそれぞれ  $a, \beta, \gamma, \varepsilon$  であるとき、このピークを  $[a\beta\gamma\varepsilon]$  と表した。

四塩化炭素の単一液滴、衝突液滴から生じる高次誘導ラマン散乱光の時間波形をそれぞれ図9, 10に示す。単一液滴では、高次の光ほど発生時間が遅くなる結果が得られた。これは、液滴内の光伝播過程で誘導ラマン散乱光が増強していくという従来の発生機構から説明できた。一方、衝突液滴では高次光ほどラマン散乱光発生時間が短くなる傾向があることがわかった。一方、単一液滴では高次光ほどラマン散乱光の線幅が狭く、衝突液滴では高次光ほどラマン散乱光の線幅が広くなることがわかっている。これらのことは、単一液滴では液滴内の光伝播過程で誘導ラマン散乱光が増強していくが、衝突液滴では多くのモードがほぼ同時に励起されていることを示唆している。

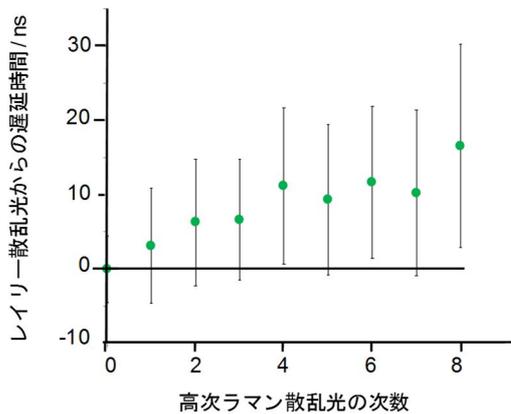


図9 単一液滴からの高次誘導ラマン散乱光生成時間

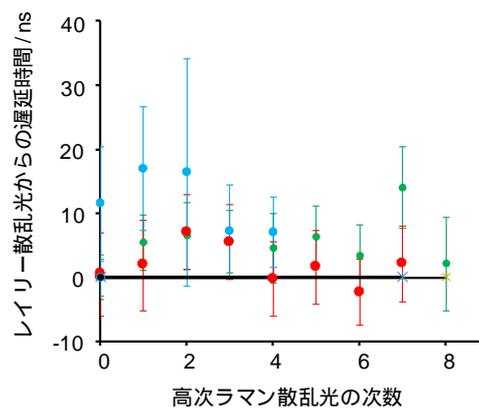


図10 衝突液滴からの高次誘導ラマン散乱光生成時間

### (3) スペクトルと時間波形の同時測定

液滴から発生する蛍光のスペクトルと時間波形を同時測定した。装置性能を確認するため、強度の強い蛍光を利用した。5  $\mu\text{M}$  のローダミン 6G 水溶液の液滴にレーザー光を照射した。生成した蛍光をハーフミラーによって2つに分け、それぞれを多波長同時測定分光器と時間波形測定装置へ導入し、それぞれスペクトルと時間波形をレーザーショットごとに測定した。この測定から、蛍光も時間遅延を持って生成すること、蛍光波長によってその時間遅延が異なることが明らかとなり、蛍光発生機構について増幅自然放出とレーザー発振の両方の機構が働いていることが示唆された。スペクトルの積分強度と時間波形の積分強度の関係を図11に示す。スペクトルと時間波形の強度には正の相関があることが確認された。このことから、ショットごとの測定ができていることがわかる。今後は、これを誘導ラマン散乱の高次光の観測に応用していく。

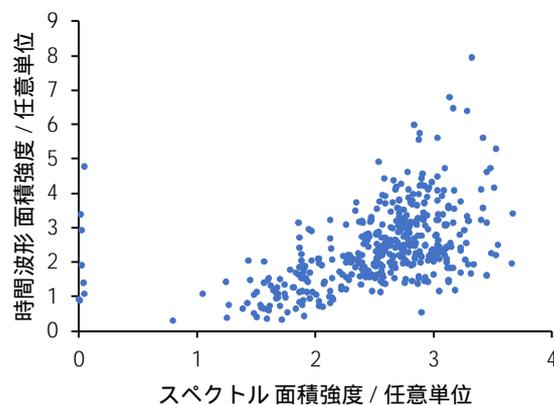


図11 スペクトルと時間波形の面積強度の相関

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Negishi Kosuke, Kohno Jun-ya	4. 巻 123
2. 論文標題 Low-Frequency Raman Scattering in Colliding Benzene Droplets	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 9158 ~ 9165
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b06354	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 河野 淳也	4. 巻 89
2. 論文標題 衝突液滴の共振増強分光	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 157 ~ 161
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11470/oubutsu.89.3_157	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 河野淳也
2. 発表標題 Gas-phase solution chemistry
3. 学会等名 Aerosol CDT Webinar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Jun-ya Kohno
2. 発表標題 Temporal evolution of multi-order stimulated Raman scattering in droplet
3. 学会等名 Droplet 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomonao Inoue, Jun-ya Kohno
2. 発表標題 Development of vibrating pendant-drop Raman spectrometer
3. 学会等名 Droplet 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木 崇平, 河野 淳也
2. 発表標題 分光画像観測による液滴衝突反応の高速測定
3. 学会等名 第13回 分子科学討論会 名古屋
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関