

## 2D10

# ダイナミック低振動数ラマン分光による結晶融解過程の実時間観測

(東大院理) ○岡島 元、 濱口 宏夫

【序】低振動数領域( $< 200 \text{ cm}^{-1}$ )の振動スペクトル測定は、分子間の振動や回転・並進緩和を直接観測することができる。この領域の分光は固体や液体の分子間相互作用や構造を研究する上で非常に有力な手法であり、掃引型分光器を用いた赤外・ラマン測定、超高速レーザーを用いた時間ドメインの測定などがこれまでになされてきた。しかしながら、従来の低振動数分光はすべてシングルチャンネル検出の掃引型測定であり、測定時間の短縮には限界があった。またスペクトル各部を同時に測定することはできないため、測定中に変化する試料の観察は難しく、融解や凝固など実時間で変化する系への応用は不可能であった。

本研究で我々は、ヨウ素フィルターを利用し、低振動数領域を高感度マルチチャンネル検出できるラマン分光装置を開発した。ヨウ素フィルターとは 1971年に開発された手法で<sup>1</sup>、ヨウ素蒸気の電子遷移に伴う非常に細い(バンド幅 $0.1 \text{ cm}^{-1}$ 以下の)吸収線の一つが、Arイオンレーザーの $514.5 \text{ nm}$ 発振線の一つの縦モードと全く同一の波長であり、発振線を完全に吸収してしまう性質を利用して、ヨウ素蒸気をラマン測定のレイリーカットフィルターとして用いる方法である。我々はこのヨウ素フィルターとポリクロメーターとを組み合わせ、低振動数ラマン分光による実時間ダイナミクスの観測を可能とした。

【実験】本研究で用いた測定装置を図1に示す。光源にはエタロンによってシングルモード化した $514.5 \text{ nm}$ 発振のArイオンレーザー(BeamLok 2060 + Z-Lok Option; Spectra Physics)を、分光器は焦点距離 $60 \text{ cm}$ のシングルポリクロメーター(NR-1800, JASCO)を、検出器として液体窒素冷却のCCDカメラ(Spec-10, Princeton)を用いた。

ヨウ素フィルターは直径 $5 \text{ cm}$ 長さ $10 \text{ cm}$ のガラス製円筒セルにヨウ素を封入し、 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱したものを使用した。このフィルターでレイリー散乱光は $10^{-5}$ 以下に減光され、同じ波長領域の白色光の $10^4$ 以上の減光度であった。

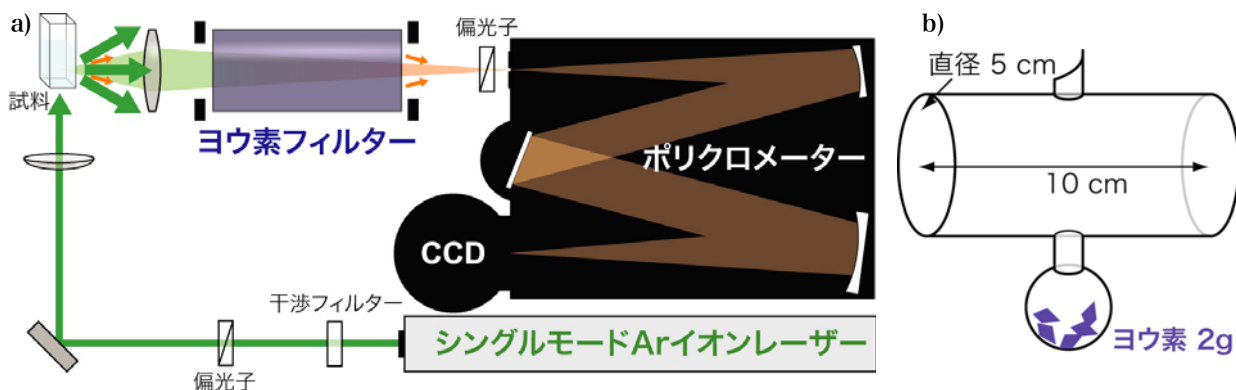


図1: 本研究で開発した(a)マルチチャンネル低振動数ラマン分光装置と、(b)ヨウ素フィルター

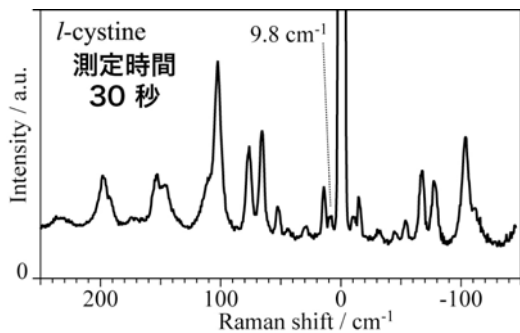


図2: l-シスチンの低振動数ラマンスペクトル

【結果・考察】本装置のレイリー除去能の目安としてl-シスチン（白色粉末）のラマンスペクトルを図2に示す。9.8 cm<sup>-1</sup>までの低振動数ラマンバンドがストークス・アンチストークス両側で観測された。測定時間はわずか30秒である。

本装置を用いて、塩化ブチルメチルイミダゾリウムの融解過程の実時間観測を行った（図3）。

およそ1 mm角の結晶をヒートガンで急速に加熱し、融解に伴うラマンスペクトル変化を5秒間隔で観察したところ、加熱を始めてから約20秒で、低振動数バンドが消失してゆく様子が見られた。これらの低振動数バンドは結晶の格子振動に対応すると考えられる。

ボルツマン分布を仮定し、各スペクトルのアンチストークス/ストークス強度比から各時刻における試料の温度を見積もると（図4）、加熱後およそ15秒後付近で温度が一時的にプラトーになることが分かり、融解が起きたと考えられる。この時刻は低振動数バンドが消失した時刻とも対応している。また、プラトーになった温度は約330 Kであり、報告のある融点(314~341 K)<sup>2</sup>と近い値を示した。

さらに融解直前(15~20秒)のラマンスペクトルにおける各バンドの強度比がそれ以前のものとは異なるところから、バンドごとに消失速度に差があることが予想される。これは融解に伴う各格子振動の消失に時間差がある可能性を示唆している。このように、開発された新しい低振動数ラマン分光によって融解過程の実時間追跡ができることが確かめられた。

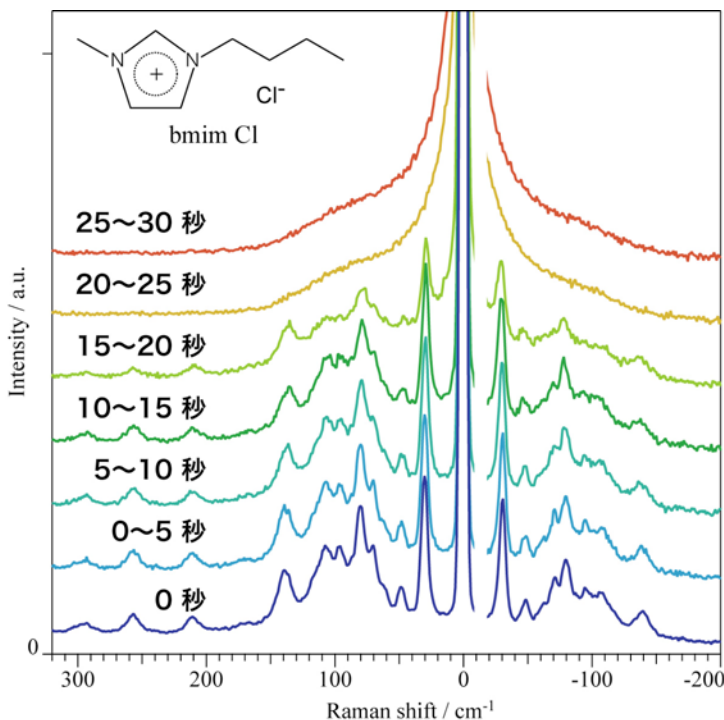


図3:bmimCl 融解過程の実時間低振動数ラマンスペクトル

- [1] G. E. Devlin, J. L. Davis, L. Chase, and S. Geschwind, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 138 (1971).  
 [2] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, and X. Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **35**, 1475 (2006).

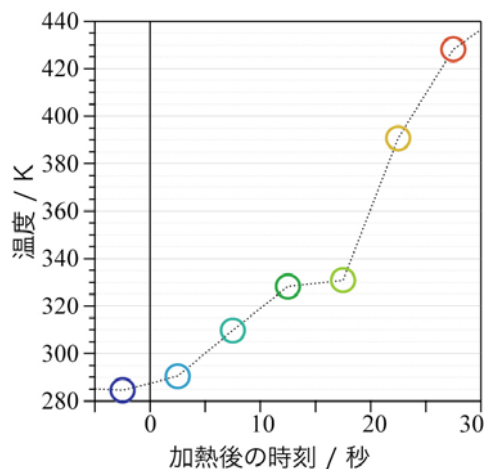


図4:スペクトルから見積もられた融解中の試料の温度変化 各点は図3内の同じ色のスペクトルと対応している