

2P074

## 分子性液体およびイオン液体中でのヨウ素分子の

### 振動周波数と配向緩和時間の相関関係

(学習院大・理) ○上保貴則、 岩田耕一

## Correlation of orientational relaxation time and vibrational frequency of iodine molecule in molecular and ionic liquids

(Gakushuin Univ.) ○Takanori Uwabo, Koichi Iwata

### 【序論】

多くの化学反応は溶液中で進行する。化学反応は温度、濃度、置換基などの因子によって左右される。溶液中では、気相中と異なり、溶質分子の周囲に溶媒分子が近接して存在する。溶液中の化学反応では、溶媒の選択も大きな影響を与える。溶液内の溶質と溶媒の相互作用は、溶液中の化学反応を理解する上で重要な因子の一つである。

溶液内での分子同士の衝突による配向緩和は、溶質と溶媒の相互作用を示す一つの指標となる。この配向緩和時間を測定するための実験方法は複数存在するが、偏光ラマン分光法を用いると低分子の配向緩和時間を測定することができる。

本実験では、プローブ分子としてヨウ素分子を用いて、その配向緩和時間から溶質と溶媒の相互作用を調べた。ヨウ素分子を分子性液体やイオン液体中に溶解させ、各溶液中でのヨウ素分子の偏光ラマンスペクトルの測定からその配向緩和時間を見積もった。

### 【実験】

連続発振の He-Ne レーザーの出力(632.8 nm, 15 mW)を 5 面透明セル中に保持した試料に照射した。90° 方向のラマン散乱光の平行偏光と垂直偏光の各成分を偏光フィルターを用いて選択的に透過させた。散乱光を偏光解消板、およびノッチフィルターを透過させた後にシングル分光器(32 cm, 1800 grooves/mm)で分散し、液体窒素冷却した CCD 検出器で検出した。

ヨウ素分子をアルコール、アセトニトリル、アルカンなどの 16 種類の分子性液体と 5 種類のイオン液体に溶かした溶液を試料とした。

### 【結果・考察】

分子性液体中及びイオン液体中で、平行偏光と垂直偏光の条件でヨウ素分子のラマンスペクトルの測定をそれぞれおこなった。測定したラマンスペクトルから、ラマンテンソルの等方成分( $I_{iso}$ )及び非等方成分( $I_{aniso}$ )に由来するスペクトルを求めた。<sup>1)</sup>

$$I_{iso} = I_{//} - \frac{4}{3}I_{\perp} \quad I_{aniso} = I_{\perp} \quad (1)$$

等方成分と非等方成分のラマンバンドにローレンツ関数を当てはめた。等方成分のラマンバンド形には分子の振動緩和、非等方成分のラマンバンド形には振動緩和と配向緩和の情報が含まれている。ローレンツ関数の幅は、そのフーリエ変換である指数関数減衰の緩和時間に対応する。非等方成分と等方成分の半値全幅の差から各溶液中でのヨウ素分子の配向緩和時間を見積もった。ヘプタン、アセトニトリル、bmimTf<sub>2</sub>N 溶液中でのヨウ素分子の等方成分と非等方成分のラマンスペクトルを図 1 に示す。

ヨウ素分子のラマンスペクトルのピーク位置は、溶媒によって変化することが知られている。<sup>2)</sup> ピーク位置、すなわちヨウ素の伸縮振動の周波数の大きさはヨウ素分子の結合状態を示し、溶質と溶媒の相互作用を反映している。

ヨウ素分子の配向緩和時間を縦軸、ラマンスペクトルのピーク位置を横軸として両者の相関の有無を調べた。分子性液体中では、ラマンシフトが小さくなるにつれて配向緩和時間が大きくなる傾向が見られた。しかし、イオン液体中では分子性液体中のような相関が見られなかった。イオン液体中でのヨウ素分子のラマンシフトはアルカン溶液中でのラマンシフトに近いが、配向緩和時間はアルコール溶液中のように長かった。

6 種類のアアルコール中におけるヨウ素分子のラマンスペクトルの等方成分を図 2 に示す。アルコールの炭素数が増加するにつれて、210 cm<sup>-1</sup> 付近にもラマンバンドが生じる。このラマンバンドは、アルカン溶液中でのヨウ素分子のラマンバンドの位置と近い。長鎖のアアルコール中には 2 種類の環境が存在し、ヨウ素分子がその双方に存在することが示唆される。

#### 【文献】

- 1) R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **43**, 1307 (1965).
- 2) W. Kiefer, H. J. Bernstein, *J. Raman Spectrosc.* **1**, 417 (1973).

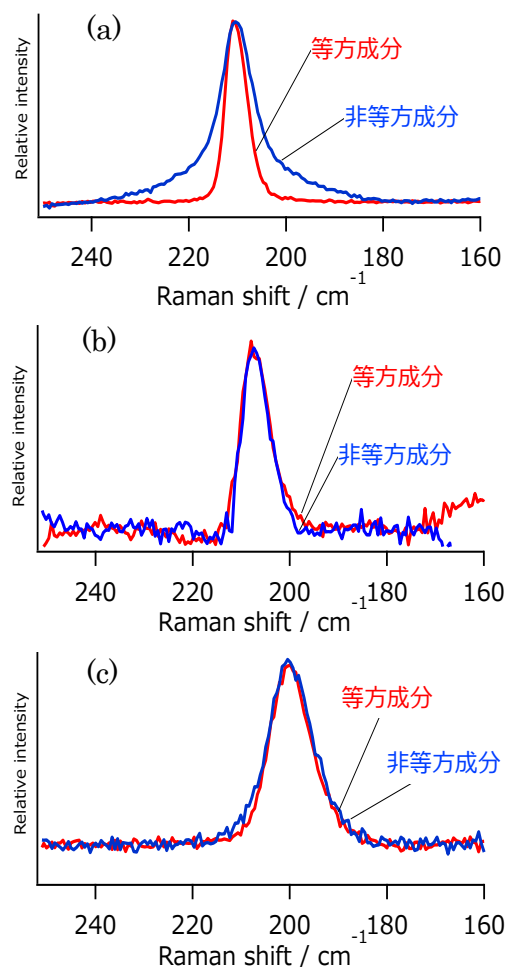


図 1 等方成分と非等方成分のラマンスペクトル。  
(a)ドデカン(b) bmimTf<sub>2</sub>N、および(c)メタノール溶液中での結果。

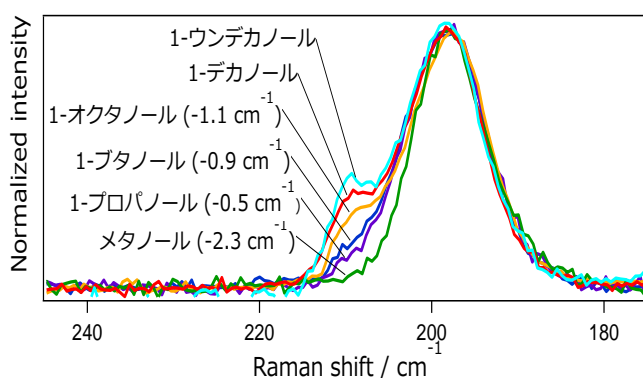


図 2 アルコール溶液中でのヨウ素分子のラマンスペクトルの等方成分。200 cm<sup>-1</sup> 付近のバンドで規格化してある。