

3P029

偏光ラマン分光法で測定したイオン液体中および分子性液体中での

クロロホルムの回転緩和時間と溶液の構造

(学習院大理) ○稲岡駿、岩田耕一

Rotational relaxation time of chloroform in ionic liquids and in  
molecular liquids studied with polarized Raman spectroscopy  
— structure of binary solutions

(Gakushuin Univ.) ○Shun Inaoka, Koichi Iwata

#### 【序】

化学反応の多くは溶液中で進行する。溶液中では、気相中とは異なり、溶質分子の周囲に溶媒分子が存在する。溶質分子と溶媒分子の相互作用は、溶液中の化学反応を理解する上で重要である。溶液中の分子の振動および回転運動の緩和過程は、溶質と溶媒の相互作用あるいは溶質の周囲の局所構造の性質を鋭敏に反映する。そのため、溶液内での分子の回転緩和時間は、溶質-溶媒相互作用のよい指標となる。溶質分子の回転緩和時間を測定する方法はいくつか知られているが、その一つに偏光ラマンスペクトルを用いる方法がある。本研究では、クロロホルム分子をイオン液体中に溶解させて偏光ラマンスペクトルの測定を行い、その結果からクロロホルム分子の回転緩和時間を見積もった。回転緩和時間の値をもとに、クロロホルムのモル分率の変化によってイオン液体中でのクロロホルムの周囲の環境がどう変化するかを検討した。

#### 【実験】

連続発振の He-Ne レーザー(励起波長 : 632.8 nm)を光源として偏光ラマンスペクトルを測定した。試料を石英の五面透明セル(10 mm×10 mm×58 mm)の中に保持してレーザー光を照射した。試料位置でのレーザー光強度は 15 mW であった。90°方向のラマン散乱光をアクロマートレンズ(直径 50 mm、焦点距離 80 mm)で平行光にし、もう一枚のアクロマートレンズ(直径 50 mm、焦点距離 250 mm)で分光器に集光した。分光器のスリット幅は 100 μm である。分光器の手前の集光系には、可視偏光フィルター(直径 50 mm)、偏光解消板、およびノッチフィルター(632.8 nm)を配置した。集光した光をシングル分光器(32 cm, 1800 grooves/mm)で分散させ、液体窒素で冷却した CCD 検出器で検出した。

測定に用いたイオン液体は P<sub>13</sub>Tf<sub>2</sub>N, P<sub>14</sub>Tf<sub>2</sub>N, emimTf<sub>2</sub>N, bmimTf<sub>2</sub>N, hmimTf<sub>2</sub>N, emimFSA, bmimFSA, である。イオン液体とクロロホルムを、クロロホルムのモル分率を 0.1 から 1.0 までの 10 通りに混合して試料溶液を調整した。

【結果と考察】

測定された平行偏光および垂直偏光のラマンスペクトルからクロロホルムのラマンバンドの等方成分と非等方成分を求めた。等方成分 $I_{iso}$  と非等方成分 $I_{aniso}$  は平行偏光でのラマンバンドの強度と垂直偏光でのラマンバンドの強度をそれぞれ $I_{//}$ 、 $I_{\perp}$  とおくと次の式で表される。

$$I_{iso} = I_{//} - \frac{4}{3}I_{\perp} \quad , \quad I_{aniso} = I_{\perp}$$

振動相関関数と回転相関関数が共に指数関数的に減衰すると仮定して、それぞれの減衰時定数(緩和時間)を $\tau_{vib}$  と $\tau_{rot}$  とする。このとき、ラマンスペクトルのバンド形はローレンツ関数で表される (図 1)。図 1 では、赤い線が等方成分に由来するローレンツ関数型のバンドと指数関数減衰曲線、青い線が非等方成分に由来するローレンツ関数型のバンドと指数関数減衰曲線を示している。

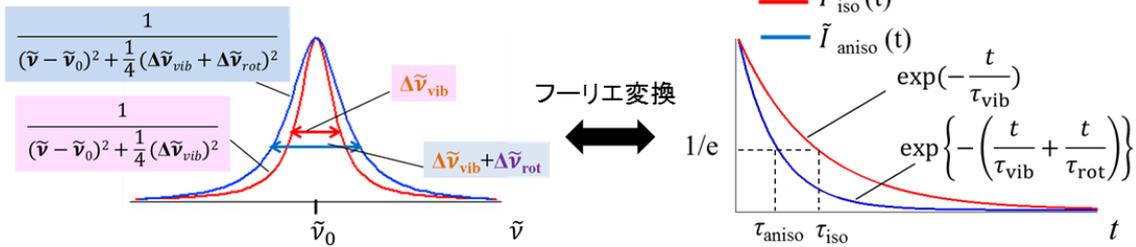


図 1 スペクトル形と相関関数の減衰の関係

等方成分と非等方成分のバンド幅の差からクロロホルムの回転緩和の速度定数を算出した。結果を図 2 に示す。クロロホルムのモル分率が小さくなると、回転緩和の速度定数は減少した。回転緩和の速度定数は、イオン液体中では均一に混合した場合に予想される値よりも小さくなり、アルコール中では大きくなった。アルコールとクロロホルムの混合溶液では、クロロホルム分子同士が会合して、クロロホルムが回転しやすい環境にあることが示唆される。一方、イオン液体とクロロホルムの混合溶液では、クロロホルム分子同士が会合せずにイオン液体中に分散していることが示唆される。

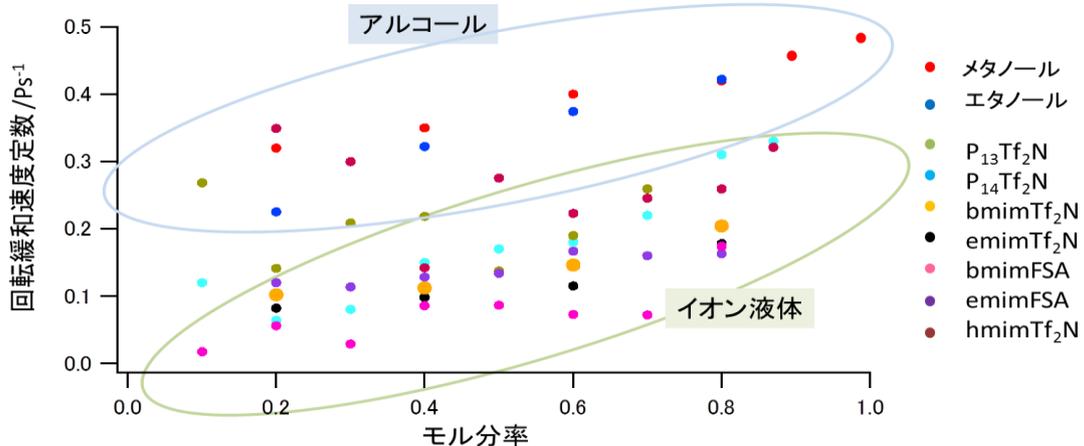


図 2 イオン液体またはアルコールとクロロホルムの混合溶液中でのクロロホルムの回転緩和速度定数